SCHAUM'S outlines

全美经典 学习指导系列

有机化学习题精解

〔美〕H. 迈斯利克 H. 尼卡姆金 等 著

佘远斌 等 译

覆盖学科基础，补充课堂内容

1806道精解习题帮你有效解难答疑

与各类有机化学教材配套

高度概括，系统性强，利于记忆

科学出版社

麦格劳-希尔教育出版集团

(O-1565.0101)
责任编辑：周巧龙

SCHAUM'S ouTlines

全球销量超越3000万的“全美经典学习指导系列”是您的最佳学习伴侣！

40年来最畅销的教辅系列

全美著名高校资深教授倾力之作

国内重点高校任课教师全力推荐并担当翻译

省时高效的学习辅导，全面详细的习题解答

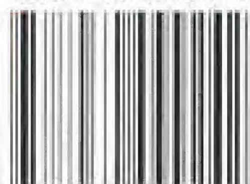
迄今为止国内最全面的教辅系列

覆盖大学理工科专业

全美经典 学习指导系列

概率和统计
统计学
离散数学
Mathematica使用指南
数理金融引论
机械振动
微分方程
统计学原理（上）
统计学原理（下）
微积分
静力学与材料力学
有限元分析
传热学
近代物理学
2000工程热力学习题精解
工程力学
3000物理习题精解
流体动力学
物理学基础
材料力学
2000离散数学习题精解
工程热力学
数值分析
量子力学
有机化学习题精解
3000化学习题精解
大学化学习题精解
电路
电气工程基础
工程电磁场基础
数字信号处理
数字系统导论
数字原理
电机与机电学
基本电路分析
信号与系统
微生物学
生物化学
生物学
分子和细胞生物学
人体解剖与生理学

ISBN 7-03-009924-9



Mc Graw Hill

ISBN 7-03-009924-9/O · 1565
定 价：35.00 元

全美经典学习指导系列

有机化学习题精解

〔美〕H. 迈斯利克　H. 尼卡姆金　等　著

佘远斌　等　译

科学出版社

麦格劳-希尔教育出版集团

2002

内 容 简 介

本书共分20章，每章均简明扼要地介绍所需掌握的概念和原理，同时设置问题引导学生思考，并通过对问题详细明了的解答使学生加深对有机化学知识的理解并提高解题能力，从而达到使学生通过思考和解答问题来学习的目的。本书包括1806道透彻解答的习题，可与任何课堂教材配套使用，是学生在课程考试、研究生入学考试和GRE专项考试中取得高分的最佳工具。

Herbert Meislich...[et al]:Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry
ISBN:0-07-134165-x

图字:01-2001-1557号

图书在版编目(CIP)数据

有机化学习题精解/(美)H.迈斯利克，H.尼卡姆金等著；佘远斌等译．—北京：科学出版社，2002.1
(全美经典学习指导系列)
ISBN 7-03-009924-9
Ⅰ.有… Ⅱ.①迈…②尼…③佘… Ⅲ.有机化学-高等学校-解题 Ⅳ.O62-44
中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第084782号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717
http://www.sciencep.com
源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2002年2月第一版 开本:A4(890×1240)
2002年2月第一次印刷 印张:24
印数:1—5 000 字数:690 000

定价:35.00元
(如有印装质量问题，我社负责调换(北燕))

译 序

随着科学技术突飞猛进的发展，特别是生命科学、生物新医药和信息科学的迅速发展，使得作为所有化学、化工、制药、生化等专业大学生最重要的必修基础课之一的有机化学，在各个领域发挥着越来越重要的作用，而且其内容也在不断地得到扩充和丰富。但是，有机化学庞大的体系，为数众多的概念、原理和理论问题常常使初学有机化学的大学生不知所措。作为长期从事有机化学教学和科研工作的大学教师，深感为大学生编写一本系统总结、高度概括、内容简练、简单实用的有机化学概要性辅助教材十分必要。

国外畅销的由 McGraw-Hill 公司出版发行的"Schaum's Outline of Theory and Problems of Organic Chemistry"(第 3 版)一书以言简意赅、编排新颖、利于记忆的特点高度概括了有机化学的主要概念、基础知识和基本理论，并通过 1806 个完全解答的实际问题进一步对概念和原理进行阐述和说明，真正起到了"精要、速览"的作用，可使初学有机化学的学生在系统学习有机化学的过程中，迅速抓住有机化学的要点和重点，并通过对这些实际问题的试做和与所给答案的核对以解决学习中的难点问题，有效地提高学习效率，达到举一反三、融会贯通的效果。因此，我认为这是一本难得的好书。

科学出版社慧眼识珠，迅速作出了"速译、出版"的决定，使我感到非常高兴。基于上述理由，我担起了主译的责任，组织了几位译者，在较短的时间内共同翻译了这本书，希望能对学习有机化学的学生有所帮助。

除我以外，参与翻译、校对、整理和打印本书的同志还包括北京工业大学的邱文革、张燕慧、宋旭锋、吴胜周和赵改英。在此，我对他们卓有成效的辛勤工作表示衷心的感谢。

尽管我们对本书作了十余次的校对和修改，但由于时间仓促、水平有限，错误之处恐难完全避免，恳请读者批评指正。

余远斌

2001 年 12 月 20 日

原　序

初学有机化学的学生常常被有机化学中的事实、概念和新语言弄得不知所措。每年,有机化学教材的内容不断扩展、水平不断提高。本书目的旨在通过对一些实际问题的详细解答来给予第一年学习有机化学的学生一个关于这门课程的清晰的轮廓。这些问题涵盖了本书80%以上的内容,剩下的内容是对有机化学知识的简明介绍。我们的目的是使学生通过思考和解答问题来学习,而不仅仅是告诉他们这些问题的答案。

本书可与任何一本标准有机化学教材配套使用。可作为一套好的课堂笔记的补充,参加专业考试的复习提纲和自学的工具书。该版在第二版的基础上进行了重组。强调了官能团和反应类型的相似性以及彼此的差别。因此,多环烃与苯及芳香性放在一起,亲核芳香族取代反应并入芳香族取代反应,磺酸与羧酸及其衍生物放在同一章内,而碳负离子缩合反应被单设一章,含硫化合物与它们的含氧同系物一起讨论。本版还讨论了溶剂效应、核磁共振碳谱(CMR)、聚合物化学的重要内容和立体化学的新概念。

Herbert Meislich
Howard Nechamkin
Jacob Sharefkin
George J. Hademenos

目　　录

第 1 章　有机化合物的结构与性质

1.1　含碳化合物

有机化学是研究所有以共价键形成的含碳化合物的科学。碳原子可以彼此成键形成链状化合物或环状化合物，如图 1-1(a)和(c)所示。上述两类化合物还可连有支链碳原子，如图 1-1(b)和(d) 所示。饱和化合物中 C—C 原子彼此以单键连接；而不饱和化合物中C—C原子则可以多重键连接。图 1-1(e)给出了具有双键和三键化合物的例子。在环上至少含有 1 个非碳原子(1 个杂原子)的环状化合物被称为杂环化合物，如图 1-1(f)所示。常见的杂原子是 O 原子、N 原子或 S 原子。

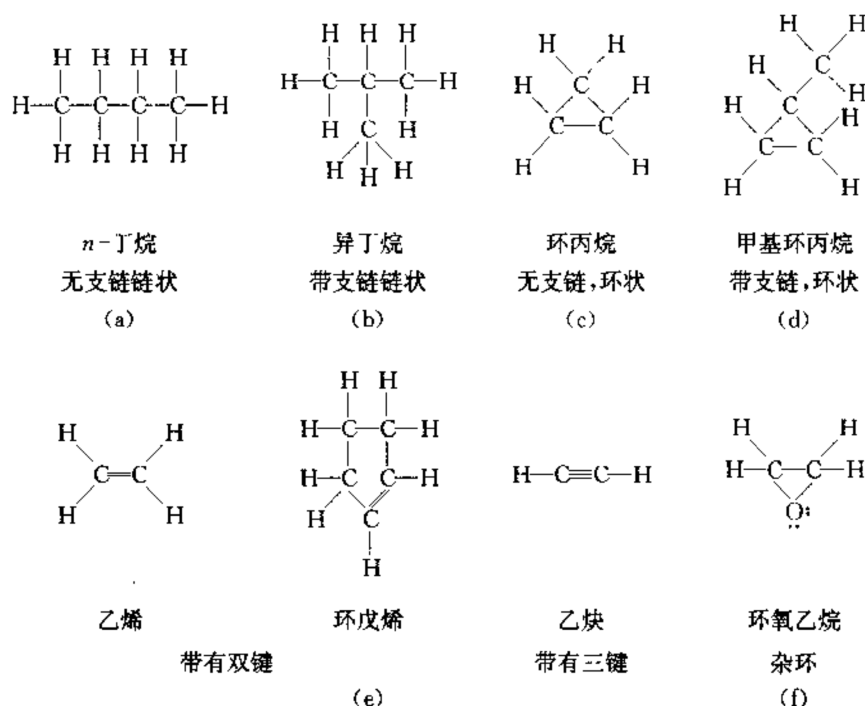


图 1-1

问题 1.1　为什么会有如此多的含碳化合物?

解 ☞　因为碳原子之间是以共价键结合的，比较牢固，这使得碳原子之间能够连接成许多长链和环，而且它们还可能含有支链。碳原子几乎能与周期表中所有的元素成键。另外，随着有机分子复杂程度的增加，其异构体数目也相应增加。

问题 1.2　离子化合物和共价化合物性质的比较和对照。

解 ☞　离子化合物通常是无机物；由于其异性电荷间强烈的静电吸引作用，使得它们具有较高的熔点和沸点；它们溶于水而不溶于有机溶剂；难于燃烧；参与的化学反应快速而且简单；它们在相似原子之间很少成键，也很少出现同分异构现象。

相反，共价化合物通常是有机物；由于其分子间作用力比较弱，使得它们具有相对较低的熔点和沸点；它们溶于有机溶剂而不溶于水；易燃；参与的化学反应慢而且复杂，通常需要高温或催化剂，产物为混合物；而且最典型的共价键是 C—C 键，通常存在同分异构现象。

1.2　Lewis 结构式

分子式只包括分子中所含原子的种类和数目(如丁烷的 C_4H_{10})。**结构式**则给出了分子中各原子的排列顺序(参见图 1-1)。当结构式中同时标出分子的未成键电子时，则称为 **Lewis**

(电子-圆点)结构式[参见图 1-1(f)]。表 1-1 中给出了常见元素原子形成的**共价键数**——共价键的数目,这有助于我们书写 Lewis 结构式。多价元素如 C、O 和 N 原子可以形成多重键,如表 1-2 所示。在**结构简式**中将所有氢原子和支链基团写在其所连的 C 原子后面。因此异丁烷的结构简式[图 1-1(b)]可写为 $CH_3CH(CH_3)_2$。

表 1-1　氢和第二周期第ⅠA 到第ⅦA 族元素的共价键数

族数	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA
路易斯符号	H·	·Be·	·Ḃ·	·Ċ·	·N̈·	·Ö:	·F̈:
共价数	1	2	3	4	3	2	1
含氢化合物	H-H 氢气	H-Be-H 氢化铍	H—B—H(B 上连 H) 氢化硼*	H—C—H(C 上、下各连 H) 甲烷	H—N̈—H(N 上连 H) 氨	H—Ö—H 水	H—F̈: 氟化氢

* 氢化硼以 B_2H_6 形式存在。

表 1-2　正常共价键

C原子形成的键				N原子形成的键			O原子形成的键	
—C—(四个单键)	—C=	=C=	—C≡	—N̈—	—N̈=	N̈≡	—Ö—	Ö=
H—C—H(C 上、下各连 H)	H₂C=CH₂	:Ö=C=Ö:	H—C≡C—H	H—N̈—H(N 上连 H)	H—Ö—N̈=Ö:	:N≡C—H	H—Ö—H	Ö=C(H)H
甲烷	乙烯	二氧化碳	乙炔	氨	亚硝酸	氢氰酸	水	甲醛

问题 1.3　(a)表 1-1 中所列元素的**共价键数**与**族数(价电子数)**相关吗? (b)表 1-1 中所有元素在成键时都具有 8 个价电子吗? (c)为什么表 1-1 中不包括第ⅠA 族元素?

解 ☞　(a) 相关。对于第ⅣA 到第ⅦA 族中的元素,共价键数目=8 -(族数)。

(b) 不是。对于第ⅣA 到第ⅦA 族的元素,成键时具有 8 个价电子;但第ⅡA 和第ⅢA 族元素成键时,价电子数不到 8(在第三和更高周期中的元素,例如 Si,S 和 P 成键时可以获得多于 8 个的价电子)。

(c)因为第ⅠA 族中的元素形成离子键而不是共价键(第 2 和第 3 族中较重的元素也主要形成离子键。通常,在周期表中同一周期的主族元素,随着其族号的降低,形成离子键的成分增加)。

大多数含碳分子是三维结构的。在甲烷分子中,所有 C—C 键角彼此都是 109.5°,4 个氢原子中的每一个均位于正四面体的 4 个顶点,而碳原子位于其中心。其空间关系如图 1-2(a)(Newman 投影式)或图 1-2(b)(楔形投影式)所示。除了乙烯是平面结构和乙炔是线形结构外,图 1-1 中的其他所有分子结构都是三维的。

有机化合物中普遍存在同分异构体,即这些化合物具有相同的分子式,但却具有不同的结构式,并因此具有不同的性质。这种同分异构现象可用图 1-1(a)和(b)中异丁烷和正丁烷的结构式作为例子来加以说明。通常随着有机化合物分子中原子数目的增加,其异构体数目也相应增加。

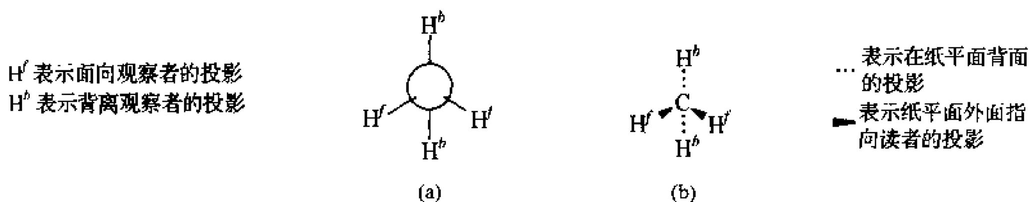
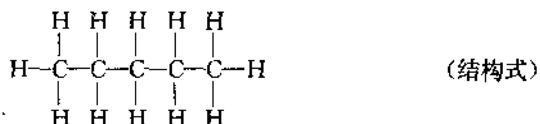


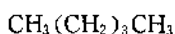
图 1-2

问题 1.4　写出结构式和结构简式：(a)分子式为 C_5H_{12}的 3 个异构体；(b)分子式为 C_3H_6 的 2 个异构体。

解 ☞　(a)碳可形成 4 个共价键；氢可形成 1 个共价键。碳和碳可彼此连接成链：



(结构式)



(结构简式)

正戊烷

或者它们在线形主链上(图 1－3 长方形所示部分)形成支链(图 1－3 中圆圈所示部分)。

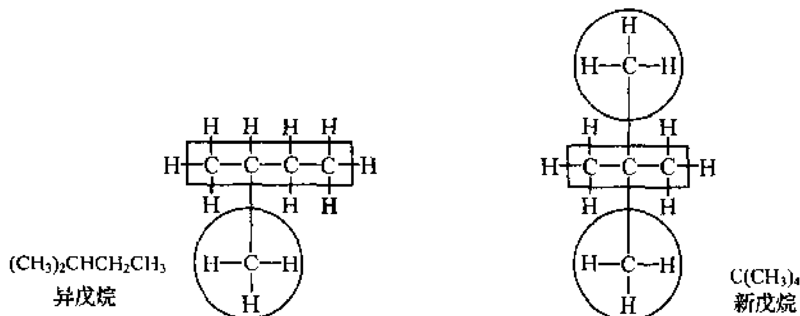
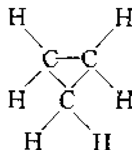


图 1－3

(b)可以写出含有双键或环状的结构：

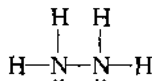


丙烯　　　　环丙烷

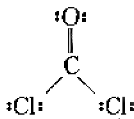
问题 1.5　写出 Lewis 结构式：(a)肼，N_2H_4；(b) 光气，$COCl_2$；(c)亚硝酸，HNO_2。

解 ☞　通常先写出多价原子的彼此键连关系，然后再连接上单价原子(H，Cl，Br 和 F)以满足它们正常的共价数。如果单价原子数不能满足多价原子正常的共价数，则可能存在双键或环状结构。在成键状态下，第二周期元素(C、N、O 和 F)应该具有 8 个价电子，但是不能有更多的价电子。另外，出现在路易斯结构式中的价电子数应等于分子中所有单个原子的价电子之和。每一个键表示一对共用电子。

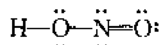
(a) N 原子需要 3 个共价键，氢原子需要一个共价键。每一个 N 原子和另一个 N 原子及两个氢原子成键：



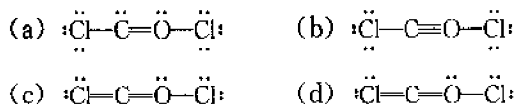
(b) C 与 O 及两个 Cl 原子成键。为满足 C 的四价和 O 的两价，C 和 O 之间形成双键。



(c) 高价原子通常是中心原子，如本例中的 N 原子。因此，每个 O 原子和 N 原子键连。H 原子和一个 O 原子键连，N 原子与另一个 O 原子间形成双键(如果将 H 和 N 原子键相连将不可能得到合理的结构)。



问题 1.6　为什么下列 $COCl_2$ 的 Lewis 结构式都不正确？

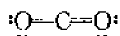


解☞ 从[2×7](2 个 Cl 原子) + 4(C 原子) + 6 (O 原子) 计算得到上述 Lewis 结构式中价电子总数应该为 24 个。结构(b)和(c) 因只有 22 个价电子而可以被排除。另外在(b)中,O 原子有 4 个键而不是 2 个,而在(c)中,其中一个 Cl 原子具有 2 个键。在(a)中,C 和 O 并不是它们正常的共价键。在(d)中,氧原子有了 10 个价电子,而我们知道氧原子不可能超过 8 个价电子,所以(a)、(b)、(c) 、(d)4 个结构都不正确。

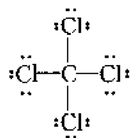
问题 1.7 利用 Lewis-Langmuir 八电子规则,写出下列化合物的路易斯电子-圆点结构式:(a)HCN;(b)CO_2;(c) CCl_4;(d)C_2H_6O。

解☞ (a) H 原子连接到 C 原子上,因为 C 原子比 N 原子具有更高的共价数。N 和 C 原子间以三键相连以满足它们的正常共价键。这样正确的 Lewis 结构式应为 H—C≡N: 。

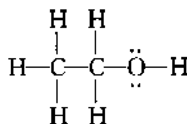
(b) 只有将 C 原子和每个 O 原子用双键连接起来才能满足正常的共价键:



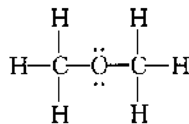
(c) 4 个 Cl 原子中的每一个以单键连接到四价的 C 原子上可得到如下结构式:



(d)3 个多价原子可被键连为 C—C—O 或 C—O—C。如果 6 个 H 原子用以满足 C 和 O 的正常共价数 4 和 2,我们可分别得到两个正确的 Lewis 结构式(互为异构体)。

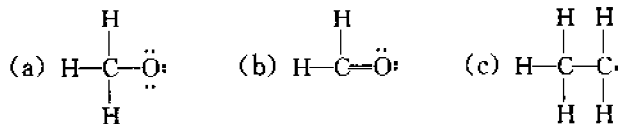


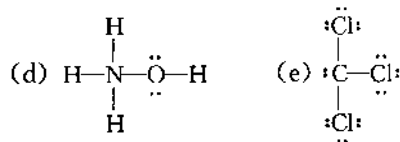
乙醇



二甲醚

问题 1.8 如果下列结构式带电荷,请写出其正、负电荷数:





解☞ 物质所带电荷等于所有未成键原子的价电子总数之和减去 Lewis 结构式中所示的价电子数(以键或点表示)之和。

(a)价电子数之和为 13(O 为 6,C 为 4,3 个 H 为 3),图中给出的电子-圆点式为 14 个价电子,净电荷应为 13−14 = −1,即甲氧基负离子,$CH_3\ddot{O}:^-$ 。

(b)甲醛分子不带电荷,因为结构式中的 12 个电子等于价电子数之和,即 O 的价电子为 6、C 为 4、2 个 H 为 2。

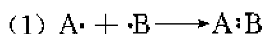
(c) 这一结构为中性,因为结构式显示有 13 个电子,而价电子数也正好为 13:两个 C 的价电子数为 8,5 个 H 的价电子数为 5。

(d) 价电子数和为 15 : O 的价电子数为 6、N 为 5、4 个 H 为 4。而 Lewis 电子-圆点结构式显示只有 14 个电子,它的电荷数为 15−14=+1,即羟基铵正离子,$[H_3NOH]^+$

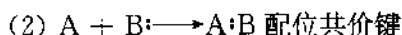
(e) 价电子数之和为 25,其中 3 个 Cl 的价电子数为 21,1 个 C 为 4。Lewis 电子-圆点结构式显示有 26 个电子,其电荷数为 25−26=−1,即三氯甲基负离子 $:CCl_3^-$ 。

1.3　共价键的类型

共价键作为有机化合物的主体，是通过共用电子对而形成的。共用电子对可有两种存在方式：



(1) A· + ·B ⟶ A:B



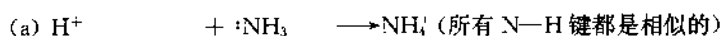
(2) A + B: ⟶ A:B 配位共价键

受体　给体

在方式(1)中，每个原子各提供一个电子来共用，而在方式(2)中，给体 B: 给出两个电子与受体 A 共用，这种共价键称为配位共价键。

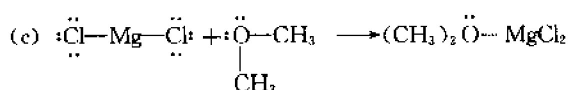
问题 1.9　下列分子和离子中的每一个可通过配位键来形成。写出每个分子和离子形成的方程式，并标明给体和受体：(a)NH_4^+；(b)BF_4^-；(c)$(CH_3)_2OMgCl_2$；(d)$Fe(CO)_5$。

解☞　受体　给体



(a) H^+ + :NH_3 ⟶ NH_4^+（所有 N—H 键都是相似的）

(b) F_3B + :F: ⟶ BF_4^-（所有 B—F 键都是相似的）



(c) :Cl—Mg—Cl: + :O—CH_3 (| CH_3) ⟶ $(CH_3)_2$O—$MgCl_2$

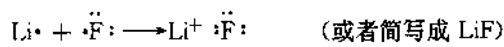
(d) Fe + 5 :C≡O: ⟶ Fe(C≡O:)$_5$

注意在每个产物中，至少有一种元素不是其正常共价数——这是典型配位共价键的特征。

离子键的形成是由于电子的转移(M· + A· ⟶ M^+ + :A^-)。尽管 C 通常形成共价键，但它有时也形成离子键(见 3.2 节)。其他有机离子，如 CH_3COO^-(醋酸根)，其电荷在杂原子上。

问题 1.10　写出 Li^+F^- 是如何从 Li 和 F 原子形成的。

解☞　这些元素发生反应以便形成稀有气体的电子结构。Li(3)比 He 多 1 个电子，因此失去 1 个电子；F(9)比 Ne 少 1 个电子，因此从 Li 得到 1 个电子。



Li· + ·F: ⟶ Li^+ :F:　　(或者简写成 LiF)

1.4　官能团

烃是指只含有 C 和 H 的化合物。烃分子中 H 原子可被其他原子或基团取代。这些取代基称为官能团，它们是分子中的活性部位。C—C 双键和三键也被称为官能团。一些常见的官能团列于表 1-3。具有相同官能团的化合物称为同系物，它们具有相似的化学性质，并随着分子量的增加其物理性质发生规律性的渐变。

问题 1.11　甲烷、乙烷和丙烷是烷烃同系物的前三个。烷烃中相邻两个的结构差异是什么？

解☞　这些化合物中相邻两个之间的结构差为 1 个 C 和 2 个 H，即 —CH_2—(亚甲基官能团)。

问题 1.12　(a)写出下列化合物可能的结构式：(1)CH_4O；(2)CH_2O；(3)CH_2O_2；(4)CH_5N；(5)CH_3SH。(b)指明每个分子中的官能团，并命名。

解☞　高价原子通常是一个能与其他大多数原子成键的原子。

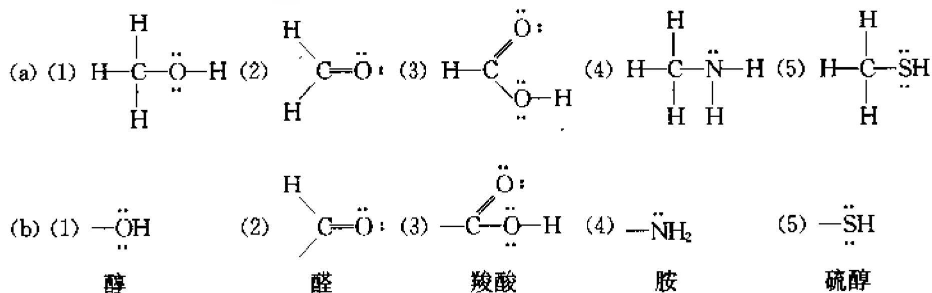


表 1-3　一些常见的官能团

官能团	通式	通用名	示例		
			分子式	IUPAC 命名	常用名
无	C_nH_{2n+2}	烷烃	CH_3CH_3	乙烷	乙烷
$>C=C<$	C_nH_{2n}	烯烃	$H_2C=CH_2$	乙烯	乙烯
$-C\equiv C-$	C_nH_{2n-2}	炔烃	$HC\equiv CH$	乙炔	乙炔
$-Cl$	$R-Cl$	氯化物	CH_3CH_2Cl	氯代乙烷	氯乙烷
$-Br$	$R-Br$	溴化物	CH_3Br	溴代甲烷	甲基溴
$-OH$	$R-OH$	醇	CH_3CH_2OH	乙醇	酒精
$-O-$	$R-O-R$	醚	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	乙氧基乙烷	乙醚
$-NH_2$	RNH_2	胺*	$CH_3CH_2CH_2NH_2$	1-氨基丙烷	丙胺
$-NR_3^+X^-$	$R_4N^+X^-$	季铵盐	$CH_3(CH_2)_9N(CH_3)_3^+Cl^-$	癸基三甲基氯化铵	癸基三甲基氯化铵
$-C(=O)H$	$R-C(=O)H$	醛	$CH_3CH_2C(=O)H$	丙醛	丙醛
$-C(=O)-$	$R-C(=O)-R$	酮	$CH_3CH_2C(=O)CH_3$	2-丁酮	甲基乙基酮
$-C(=O)-OH$	$R-C(=O)-OH$	羧酸	$CH_3-C(=O)-OH$	乙酸	醋酸
$-C(=O)-OR'$	$R-C(=O)-OR'$	酯	$CH_3-C(=O)-OC_2H_5$	乙酸乙酯	乙酸乙酯
$-C(=O)-NH_2$	$R-C(=O)-NH_2$	酰胺	$CH_3-C(=O)-NH_2$	乙酰胺	乙酰胺
$-C(=O)-Cl$	$R-C(=O)-Cl$	酰氯	$CH_3-C(=O)-Cl$	乙酰氯	乙酰氯
$-C(=O)-O-C(=O)-$	$R-C(=O)-O-C(=O)-R$	酸酐	$CH_3-C(=O)-O-C(=O)-CH_3$	乙酸酐	乙酸酐
$-C\equiv N$	$R-C\equiv N$	腈	$CH_3C\equiv N$	乙腈	乙腈
$-NO_2$	$R-NO_2$	硝基化合物	CH_3-NO_2	硝基甲烷	硝基甲烷
$-SH$	$R-SH$	硫醇	CH_3-SH	甲硫醇	甲硫醇
$-S-$	$R-S-R$	硫醚	CH_3-S-CH_3	二甲基硫醚	二甲基硫
$-S-S-$	$R-S-S-R$	二硫化物	$CH_3-S-S-CH_3$	二甲基二硫醚	二甲基二硫醚
$-S(=O)_2-OH$	$R-S(=O)_2-OH$	磺酸	$CH_3-S(=O)_2-OH$	甲磺酸	甲磺酸
$-S(=O)-$	$R-S(=O)-R$	亚砜	$CH_3-S(=O)-CH_3$	二甲基亚砜	二甲基亚砜
$-S(=O)_2-$	$R-S(=O)_2-R$	砜	$CH_3-S(=O)_2-CH_3$	二甲基砜	二甲基砜

* 除伯胺(1°)外，还有仲胺(2°)R_2NH 和叔胺(3°)R_3N。

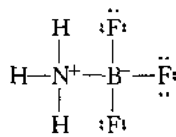
1.5　形式电荷

形成共价键的原子的形式电荷等于原子成键前的价电子数(族数)减去成键后该原子所具

有的价电子数。成键后所具有的价电子数等于共用电子数的一半加上未共用电子数。分子中所有原子的形式电荷之和就等于该分子的电荷。在本书中形式电荷和实际离子电荷都被记为＋和－。

问题 1.13　确定下列分子中每个原子上的形式电荷：(a)H_3NBF_3；(b)$CH_3NH_3^+$；(c)SO_4^{2-}。

解 ☞　(a)



	族数	－	[未共用电子数	＋	1/2 共用电子数]	＝	形式电荷
H 原子	1	－	0	＋	1	＝	0
F 原子	7	－	6	＋	1	＝	0
N 原子	5	－	0	＋	4	＝	＋1
B 原子	3	－	0	＋	4	＝	－1

分子中所有形式电荷之和等于分子所带电荷。在这种情况下，N 原子的形式电荷＋1 和 B 原子的形式电荷－1 相互抵消，该分子不带电荷。

(b)

	族数	－	[未共用电子数	＋	1/2 共用电子数]	＝	形式电荷
C 原子	4	－	0	＋	4	＝	0
N 原子	5	－	0	＋	4	＝	＋1
H 原子	1	－	0	＋	1	＝	0
					分子的净电荷	＝	＋1

(c)

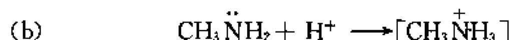
	族数	－	[未共用电子数	＋	1/2 共用电子数]	＝	形式电荷
S 原子	6	－	0	＋	4	＝	＋2
每一个 O 原子	6	－	6	＋	1	＝	－1
					分子的净电荷是＋2＋4(－1)	＝	－2

这些例子表明，只有化合价为非正常化合价，且价电子数不超过 8 个的原子才具有形式电荷。形式电荷总是出现在那些能够形成配位键的分子或离子中。

问题 1.14　说明(a) H_3NBF_3 和(b) $CH_3NH_3^+$ 是如何形成配位键的？指出给体和受体，并标出形式电荷。

解 ☞　　给体　　受体

(a)

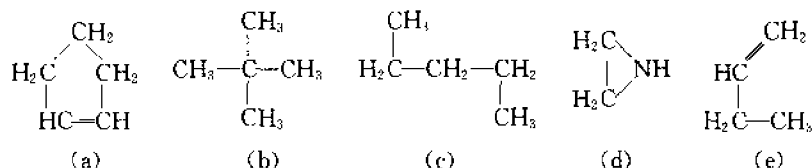
(b) 

补充问题

问题 1.15　为什么碳的化合物是共价化合物而不是离子化合物？

解 ☞　碳具有 4 个价电子，要失去或得到 4 个电子都需要消耗大量的能量。因此，碳原子常和其他原子共用电子而形成共价键。

问题 1.16　给下列化合物分类：(i)支链化合物；(ii)直链化合物；(iii)环状化合物；(iv)含有多重键的化合物；(v)杂环化合物。



解 ☞　(a)(iii)和(iv)；(b)(i)；(c)(ii)；(d)(v)；(e)(iv)和(ii)。

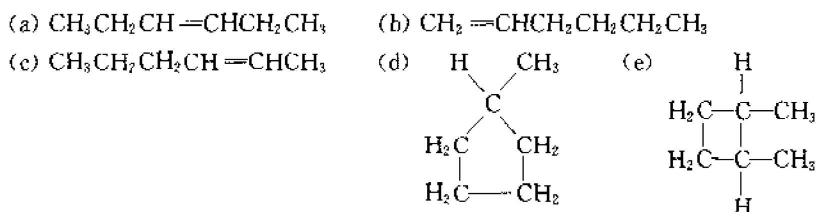
问题 1.17　根据元素周期表，预测下列元素在其氢化物中的共价数：(a)O；(b) S；(c)Cl；(d) C；(e) Si；(f) P；(g) Ge；(h) Br；(i) N；(j) Se。

解 ☞　一种元素形成共价键的数目等于 8 减去其所在族数，因此：(a)2；(b) 2；(c)1；(d) 4；(e) 4；(f) 3；(g) 4；(h) 1；(i) 3；(j) 2。

问题 1.18　下面哪个是 2-已烯的异构体？

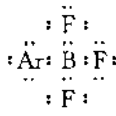
(a) $CH_3CH_2CH=CHCH_2CH_3$　　(b) $CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_3$

(c) $CH_3CH_2CH_2CH=CHCH_3$　　(d)　　(e)



解 ☞　除(c)外，所有的都是 2-已烯的异构体，(c) 就是 2-已烯本身。

问题 1.19　写出 $ArBF_3$ 中每种元素的形式电荷和 $ArBF_3$ 的净电荷。

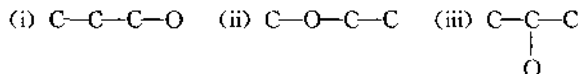


解 ☞

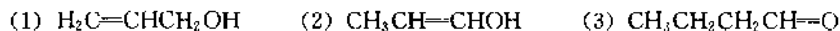
	族数一	[未共用电子数	+	1/2 共用电子数]	=	原子的形式电荷
每 1 个 F 原子	7−	6	+	1	=	0
B 原子	3−	0	+	4	=	−1
Ar 原子	8−	6	+	1	=	+1
					净电荷=	0

问题 1.20　写出分子式为 C_3H_6O 的 9 个异构体的路易斯结构式(其中 C、H、O 都为正常共价数)，并为每个异构体的官能团命名。

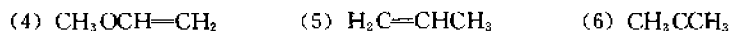
解 ☞　仅从分子式还不能预测其异构体的数目。下面给出一个合乎逻辑的确定方法，首先写出不同的多价原子的键连骨架，在这里多价原子为 3 个 C 和 1 个 O。有三种骨架结构：



为使 C 原子满足四价，O 原子满足二价，需要 8 个 H。因为分子式中只有 6 个 H，所以必须在骨架结构中引人双键或环状结构。在(i)中双键可有 3 个位置，在相邻的 C 原子之间(两种可能)或 C 与 O 原子之间。如果添加上 H 原子，我们可以得到 3 个异构体(1)，(2)和(3)；在(ii)中双键只能位于 C 原子之间，即(4)。在(iii)中双键可在相邻的 C 原子之间或 C 和 O 原子之间，可分别得到(5)和(6)。

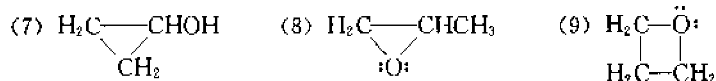


烯醇　　醛



烯醚　　烯醇　　酮

另外，还可能是 3 个环状结构



环醇　　杂环醚

第2章　成键与分子结构

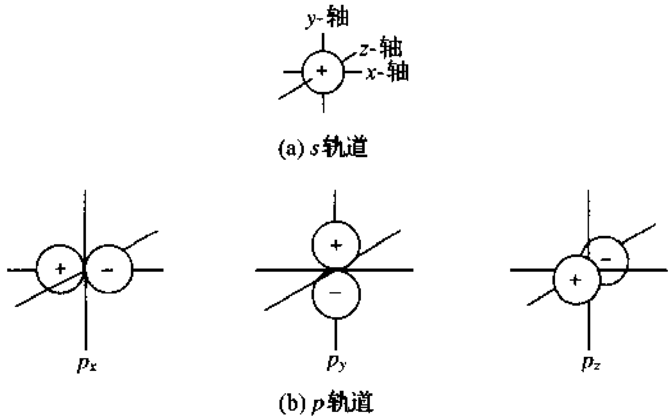
2.1　原子轨道

原子轨道(AO)是一个关于原子核的空间区域，而在这个区域里电子出现的概率很高。一个电子具有给定的能量，其能量由以下几点确定：(a)主能级(量子数)n，与轨道的大小有关；(b)亚能级 s，p，d，f 或 g，与轨道的形状有关；(c)除了 s 外，每一个亚能级都有一些等能量轨道(即简并轨道)，只是以其空间的方向不同而区别；(d)电子的自旋，方向用↑或者↓表示。表2-1列出了这些轨道的分布和名称。

表2-1

主能级，n	1	2	3	4
最多电子数，$2n^2$	2	8	18	32
亚能级(n 为主能级数)	$1s$	$2s$，$2p$	$3s$，$3p$，$3d$	$4s$，$4p$，$4d$，$4f$
每个亚能级最多电子数	2	2,6	2,6,10	2,6,10,14
全充满轨道的标识	$1s^2$	$2s^2$，$2p^6$	$3s^2$，$3p^6$，$3d^{10}$	$4s^2$，$4p^6$，$4d^{10}$，$4f^{14}$
每个亚能级的轨道数	1	1，3	1，3，5	1，3，5，7

s 轨道是环绕在原子核周围的一个球形空间区域，如图2-1(a)中十字交叉部分所示；p 轨道是处在核的两边相对位置彼此接触的两个球状叶片。这3个 p 轨道由于它们与 x-、y-、z-轴的取向一致，故分别标记为 p_x，p_y 和 p_z[如图2-1(b)所示]。在 p 轨道中不可能在核心找到电子，这个核心称为节点。被节点所分开的原子轨道区域分别用正(+)和负(−)号表示，这种符号与电子或离子的电荷无关。s 轨道没有节点，因此通常用正(+)号表示。



(a) s轨道

(b) p轨道

图2-1

电子在轨道中分布时应满足以下3条规则：

1. **构造原理**　轨道填充应按能量递增的顺序，即 $1s$，$2s$，$2p$，$3s$，$3p$，$4s$，$3d$，$4p$，$5s$，$4d$，$5p$，$5s$，$4f$，$5d$，$6p$ 等的顺序填充；

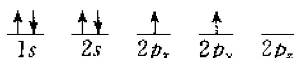
2. **泡利(Pauli)不相容原理**　一个轨道最多只能容纳两个电子，并且它们只能以相反的方向自旋；

3. **洪特(Hund)规则**　在电子成对填充之前，每个电子分别占据一个简并轨道，并且所有电子自旋平行(具有未成对电子的物质是顺磁性的，它们为磁场所吸引。)

问题 2.1 说明(a)碳和(b)氧的原子轨道中电子的分布。

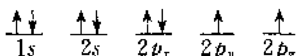
解 ☞ 短线代表轨道，在短线间的水平空隔表示能量的差值，能量从左至右递增。

(a)C 的原子序数为 6。



两个 $2p$ 轨道的电子没有成对，而是自旋平行地分布在两个 p 轨道中(洪特规则)。

(b) O 的原子序数为 8。



2.2 共价键的形成——分子轨道(MO)法

共价键是由分别来自两个原子的原子轨道重叠(交融)形成的，这种重叠产生了一种包含两个原子的新轨道，称为**分子轨道(MO)**。两个原子之间的交互作用可以产生两种分子轨道。如果具有同样符号的两个轨道发生重叠，则会在两个原子之间形成**成键分子轨道(MO)**，而成键分子轨道由于在原子之间具有高的电子密度，因而比单个原子轨道的能量要低(稳定性更高)。如果是两个具有不同符号的原子轨道重叠，则会形成**反键分子轨道(MO*)**，由于反键分子轨道在两个原子间形成节点(零电荷密度点)，因而具有比单个原子轨道更高的能量。星号(*)表示反键。

原子轨道头碰头重叠得到 **σ 分子轨道**，这种键称为 **σ 键**，如图 2-2(a)所示。相应的反键轨道记为 σ*，如图 2-2(b)所示。连接两个成键原子核的虚拟线叫做**键轴**，其长度为**键长**。

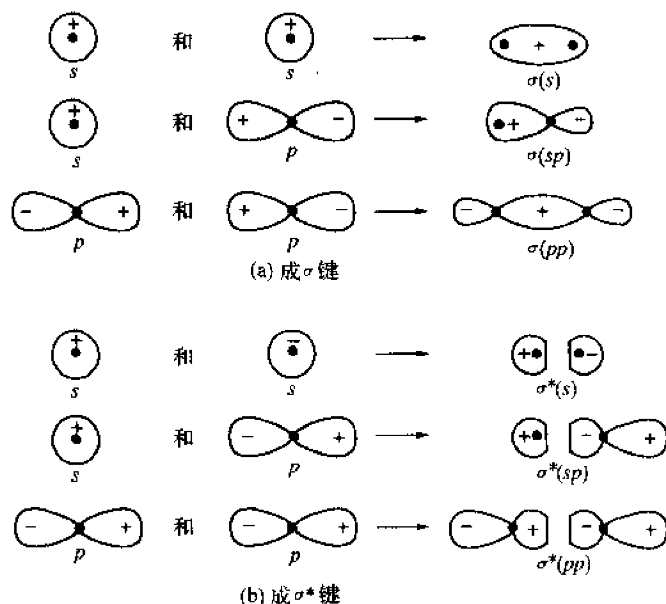


图 2-2

两个平行的 p 轨道肩并肩地重叠形成 π 键[如图 2-3(a)所示]或者 π* 键[如图 2-3(b)所示]。键轴位于垂直正交于 π 键交叉面的节面内(零电子密度平面)。

单键都是 σ 键，双键有一个 σ 键和一个 π 键，三键有一个 σ 键和两个 π 键(若三键的取向为 x **轴**方向，则一个是 π_y，而另一个是 π_z)。

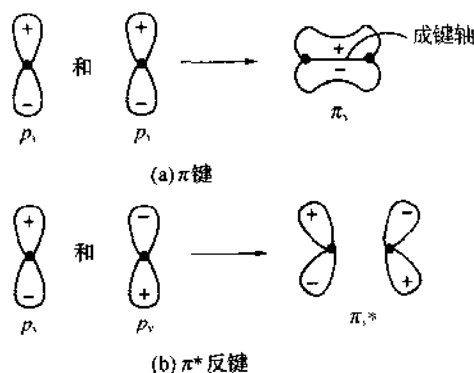


图 2-3

虽然分子轨道环绕了整个分子，但最

好是把大多数分子轨道视为定域在成键原子对之间，对键的这种描述称作**原子轨道的线性组合(LCAO)**。

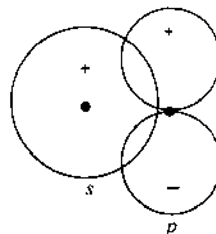


图2-4

问题2.2 由 s 和 p 轨道肩并肩重叠形成哪一种分子轨道？

解☞ 图2-4展示了这种重叠。由于正 s 原子轨道和 p 轨道的正部分之间的重叠所产生的成键作用，被由正的 s 轨道和 p 轨道的负部分之间的重叠所产生的反键作用抵消，所以这个分子轨道是**非键轨道**(n)；它和两个独立的原子轨道没有区别。

问题2.3 列出 σ 键和 π 键的区别。

解☞

σ 键	π 键
1. 由原子轨道头碰头重叠形成的键；	1. 由 p 轨道(或者 p 和 d 轨道之间)的侧面重叠形成；
2. 具备环绕键轴的柱形电荷对称；	2. 在轨道的交叉平面上存在最高电荷密度；
3. 可以自由旋转；	3. 不能自由旋转；
4. 能量低；	4. 能量高；
5. 两原子间只能存在一个键。	5. 两原子间可以存在一个或者两个键。

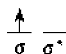
问题2.4 说明(a)H_2，(b) H_2^+，(c) H_2^-，(d) He_2 的分子轨道中的电子排布，预测哪些是不稳定的？

解☞ 首先填充低能量分子轨道，每个轨道上电子数不超过2个。

(a)H_2，总共有两个电子，因此其电子排布为

稳定(剩余两个成键电子)。

(b)H_2^+，由 H^+ 和 H· 形成，有一个电子，表示为

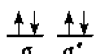


稳定(剩余一个成键电子)。成键强度比 H_2 低。

(c)H_2^-，理论上由 H:$^-$ 和 H· 形成，有3个电子，表示为

稳定(有一个成键电子的净成键强度)。反键电子抵消了其中一个电子的成键强度。

(d)He_2 有4个电子，每个氦原子提供两个电子，电子分布为

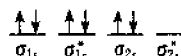


不稳定(反键与成键电子相互抵消而没有净成键)。两个氦原子比一个 He_2 分子要稳定得多。

问题2.5 根据由 $2s$ 原子轨道形成的 σ 分子轨道比由 $1s$ 原子轨道形成的 σ^* 分子轨道有更高的能量，预测(a)Li_2，(b)Be_2 是否能存在？

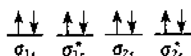
解☞ 分子轨道能级为 $\sigma_{1s}\sigma_{1s}^*\sigma_{2s}\sigma_{2s}^*$，能量由左向右递增。

(a) Li_2 有6个电子，填充分子轨道能级后得到



标记为$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2$。由于 Li_2 有2个净成键电子，因而可以存在，但它决不是锂的最稳定存在形式。

(b)Be_2 有8个电子：



由于没有净成键电子，故 Be_2 不存在。

分子的稳定性与键级可以有定性的关系，键级的定义如下：

$$键级 = \frac{成键分子轨道中价电子数-反键分子轨道中价电子数}{2}$$

键级通常等于两个原子间的 σ 和 π 键数目。例如，1为单键，2为双键，3为三键。

问题 2.6 两种形式的 3 个 $2p$ 轨道重叠时形成如下的分子轨道：

$$\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^*_{2p_x}$$

（π 和 π^* 成对地处于简并状态）。(a)说明分子轨道理论是如何预测 O_2 的顺磁性的；(b)O_2 的键级是多少？

解 ☞ 由双原子分子的 $n=2$ 的原子轨道重叠所形成的分子轨道的价序为

$$\sigma_{2s}\sigma^*_{2s}\pi_{2p_y}\pi_{2p_z}\sigma_{2p_x}\pi^*_{2p_y}\pi^*_{2p_z}\sigma^{*2p_x}$$

O_2 有 12 个电子填入这些轨道，得到：

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma^*_{2s})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi^*_{2p_y})^1(\pi^*_{2p_z})^1$$

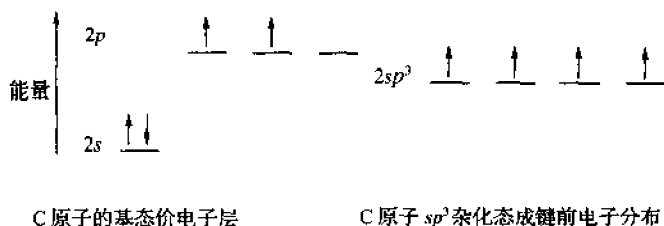
(a) 在两个能量相等的 π^* 分子轨道中的电子未成对，故 O_2 是顺磁性的；

(b) 在上述头两个分子轨道中的电子抵消了它们的相互作用，在其余的 3 个成键轨道中有六个电子和随后的两个反键轨道中有两个电子，这样就有 4 个电子的净成键效果，键级为 4 的 1/2，即等于 2；两个氧原子是由一个净双键连接起来的。

2.3 原子轨道杂化

如果一个 C 原子要形成 4 个等价的 σ 键（如甲烷 CH_4），则必须为它提供 4 个等能量的轨道。假定这 4 个等价轨道是由 $2s$ 和 3 个 $2p$ 原子轨道混和而成，形成 4 个新的**杂化轨道**，则称为 sp^3 杂化轨道，如图 2-5 所示。在图 2-6 中给出了 sp^3 杂化轨道的形状。大的一端即"头部"具有大部分的电子密度，它与成键对象的一个轨道重叠形成一个键；小的一端即"尾部"虽然在描述杂化轨道时经常被忽略（参见图 2-11）。但是，有时"尾部"在有机反应中也起着重要作用。

除了 sp^3 杂化轨道外，C 原子轨道也可以以图 2-7 所示的方式进行杂化。电子对之间的斥力将使这些杂化轨道形成最大的键角和具有一定的几何形状，如表 2-2 所示。sp^2 和 sp 杂化轨道引起 C 原子几何形状的变化如图 2-8 所示，只有 σ 键决定着分子的形状，而不是 π 键。



C 原子的基态价电子层　　　C 原子 sp^3 杂化态成键前电子分布

图 2-5

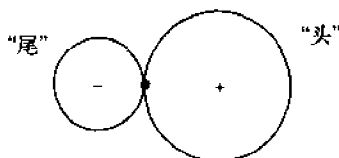
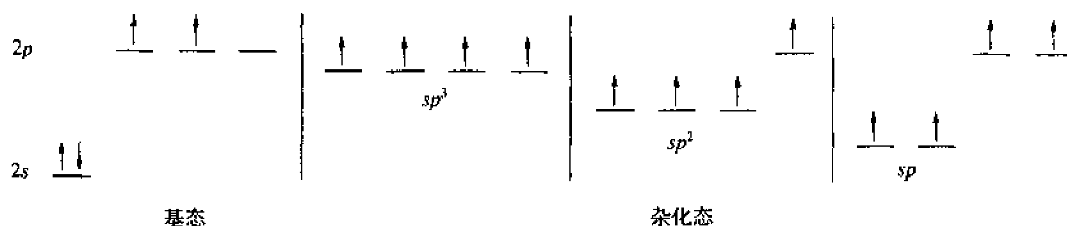


图 2-6



基态　　　杂化态

图 2-7

表 2-2

杂化类型	键角	几何形状	仍为 p 轨道的数目	形成键的类型
sp^3	109.5°	四面体型*	0	σ
sp^2	120°	平面三角型	1	σ
sp	180°	直线型	2	σ

* 参见图 1-2。

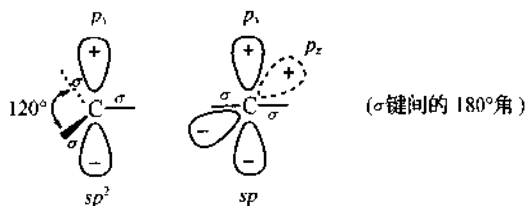


图 2-8

问题 2.7 水分子键角为 105°。(a)O 原子用哪种类型原子轨道与 H 原子形成两个等价的 σ 键?(b)为什么这个键角小于 109.5°?

解☞ (a)

$$_{8}O=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p_x}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p_y}{\underline{\uparrow}}\ \underset{2p_z}{\underline{\uparrow}}\quad (\text{基态})$$

O 原子有两个简并轨道 p_y 和 p_z,可以与 H 原子形成两个等价键。但是,如果 O 使用了这些原子轨道,那么键角应该为 90°,也就是 y 轴与 z 轴之间的夹角,而键角实际上为 105°,接近 109.5°,故可设想 O 使用了 sp^3 杂化轨道。

$$_{8}O=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underbrace{\underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}}_{2sp^3}\quad (sp^3\ \text{杂化轨道})$$

(b) 未共享电子对比共享电子对产生更大的推斥力,这就导致了键角的收缩。存在的未共享电子对越多,键角收缩就越大。

问题 2.8 $:NH_3$ 中的每一个 H—N—H 键角均为 107°,问 N 原子使用了哪一种类型的原子轨道?

解☞

$$_{7}N=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p_x}{\underline{\uparrow}}\ \underset{2p_y}{\underline{\uparrow}}\ \underset{2p_z}{\underline{\uparrow}}\quad (\text{基态})$$

如果基态的 N 原子使用它的 3 个简并 p 原子轨道,形成 3 个等价的 N—H 键,那么每一个 H—N—H 键键角应为 90°。由于实际键角为 107°而不是 90°,这说明 N 与氧原子一样,也使用了 sp^3 杂化轨道。

$$_{7}N=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underbrace{\underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}}_{2sp^3}\quad (sp^3\ \text{杂化轨道})$$

很明显,由于处于第二周期的原子可形成多于一个的共价键(如 Be、B、C、N 和 O),故每个 σ 键和每对未共享电子对占据杂化轨道,处于更高周期的原子也经常使用杂化轨道。

问题 2.9 预测(a)BF_3 分子和(b)BF_4^- 离子的构型的形状。所有键都是等价的。

解☞ (a)中心原子所使用的杂化轨道决定着分子的构型,本题的中心原子是 B。

$$_{5}B=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underset{2p_x}{\underline{\uparrow}}\ \underset{2p_y}{\underline{\quad}}\ \underset{2p_z}{\underline{\quad}}\quad (\text{基态})$$

BF_3 分子中有 3 个 σ 键,没有未共享电子对,这样就需要三个杂化轨道。因此,B 使用了 sp^2 杂化,从而使其分子的构型为平面三角形,每一个 F—B—F 键角为 120°

$$_{5}B=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underbrace{\underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}}_{2sp^2}\ \underset{2p_z}{\underline{\quad}}\quad (sp^2\ \text{杂化态})$$

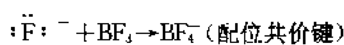
空的 p_z 轨道与分子平面垂直。

(b)BF_4^- 离子中 B 有 4 个 σ 键,需要 4 个杂化轨道,因此,B 处于 sp^3 杂化状态。

$$_{5}B=\underset{1s}{\underline{\uparrow\downarrow}}\ \underbrace{\underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\quad}}_{2sp^3}\quad (sp^3\ \text{杂化态})$$

用于成键

空的 sp^3 杂化轨道与一个已填满两个电子 F^- 的轨道发生重叠，



$:\ddot{F}:^- + BF_3 \rightarrow BF_4^-$（配位共价键）

其构型为四面体型，键角为 109.5°。

问题 2.10　按能量递减的顺序排列 s、p 轨道和 3 种类型的 sp 杂化轨道。

解 ☞　轨道的 s 特性越大，则能量越低。因此按能量递减顺序排列为

$$p > sp^3 > sp^2 > sp > s$$

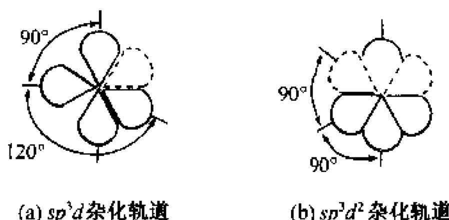
问题 2.11　杂化对键的稳定性有什么影响？

解 ☞　杂化轨道能够：(a)更好地重叠；(b)产生更大的键角，从而使成对电子间的斥力最小，使键更加稳定。

由每一个未共享的和形成 σ 键的电子对都需要一个杂化轨道而 π 键则不需要杂化轨道这一条通则，C 或者其他中心原子所需的杂化轨道的数目(**HON**)可以由下式得到：

HON＝σ 键的数目＋未共享电子对的数目

由此从表 2-3 就可以预测原子的杂化状态。如果需要的杂化轨道多于 4 个，则 d 轨道就会与 s 和三个 p 轨道杂化；如果需要 5 个杂化轨道，例如在 PCl_5 中，杂化包括一个 d 轨道而得到三角-双锥体的 sp^3d 杂化轨道，如图 2-9(a)所示；对 6 个杂化轨道，如在 SF_6 中，杂化包括两个 d 轨道而得到八面体的 sp^3d^2 杂化轨道，如图 2-9(b)所示。



(a) sp^3d 杂化轨道　(b) sp^3d^2 杂化轨道

图 2-9

表 2-3

杂化轨道数	预测的杂化态
2	sp
3	sp^2
4	sp^3
5	sp^3d
6	sp^3d^2

除少数例外，以上方法对处于周期表第二周期和更高周期的多共价元素也都适用。

问题 2.12　使用 HON 方法，判断下划线元素的杂化状态：

(a)$\underline{C}HCl_3$　(b)$H_2C{=}\underline{C}H_2$　(c)$O{=}\underline{C}{=}O$　(d)$H\underline{C}{\equiv}\underline{N}:$　(e)$H_3\ddot{\underline{O}}^+$

解 ☞

分子	σ 键的数目	＋ 未共享电子对的数目 ＝	HON	杂化状态
(a)	4	0	4	sp^3
(b)	3	0	3	sp^2
(c)	2	0	2	sp
(d)C	2	0	2	sp
(d)N	1	1	2	sp
(e)	3	1	4	sp^3

2.4　电负性和极性

分子中成键原子吸引电子的相对趋势是用电负性这个术语来描述的。电负性越大，则原子吸引和束缚电子的效率就越高。电负性不同的原子之间形成的键称为极性键，非极性共价键存在于原子间电负性差异非常小或者为零的情况时。一些元素的相对电负性为

F(4.07)＞O(3.5)＞Cl，N(3.0)＞Br(2.8)＞S，C，I(2.5)＞H(2.1)

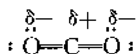
在共价键中，电负性越大的元素相对地带负电，而电负性越小的元素相对地带正电。符号 $\delta+$ 和 $\delta-$ 表示部分电荷（**键极性**），不要把这些部分电荷与离子的电荷相混淆，极性用符号 ↦

标明，箭头指向电负性更大的原子。

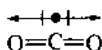
由所有单个键矩的矢量和可得到分子的净偶极矩。

问题 2.13　由 CO_2 分子偶极矩 $\mu=0$ 和 H_2O 分子偶极矩 $\mu=1.84D$，判断这些分子的几何形状？

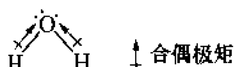
解 ☞　在 CO_2 分子中，



O 原子比 C 原子的电负性大，并且每一个 C—O 键为极性键，$\mu=0$ 的偶极矩说明 δ 电荷的分布关于 δ^+ 碳原子是对称的，几何构型必定为直线型，通过这种方式，单个键矩才得以抵消。



H_2O 分子中也有极性键，但是，由于存在一个净偶极矩，单个键矩不能相互抵消，故分子必定为弯曲构型：



2.5　氧化值

氧化值(ON)是根据元素的相对电负性确定的一个数值。当成键电子被分配给更大电负性原子时，氧化值等于族数减去被分配电子数。所有氧化值的总和等于该物种的电荷值。

问题 2.14　使用数据 $(ON)_N=-3$，$(ON)_H=1$，$(ON)_O=-2$，计算下列化合物中 C 的氧化值 $(ON)_C$：(a)CH_4；(b)CH_3OH；(c)CH_3NH_2；(d)$H_3C{=}CH_3$。

解 ☞　题中所给例子全为分子，因此它们所有的氧化值之和为零。

(a) $(ON)_C+4(ON)_H=0$；　$(ON)_C+(4*1)=0$；　$(ON)_C=-4$

(b) $(ON)_C+(ON)_O+4(ON)_H=0$；　$(ON)_C+(-2)+4=0$；　$(ON)_C=-2$

(c) $(ON)_C+(ON)_N+5(ON)_H=0$；　$(ON)_C+(-3)+5=0$；　$(ON)_C=-2$

(d) 由于两个 C 原子等价，故 $2(ON)_C+4(ON)_H=0$；$2(ON)_C+4=0$；$(ON)_C=-2$

2.6　分子间力

(a)**偶极-偶极**相互作用是由一个极性分子的 $\delta+$ 端对另一极性分子的 $\delta-$ 端产生吸引而引起的；

(b)**氢键**　如果 X 和 Y 是小的高负电性原子，如 F、O 和 N，那么 X—H 和 Y 可以跨接成 X—H ---:Y。氢键也可在分子内产生。

(c)**伦敦(范德华)力**　非极性分子的电子可以瞬间引起邻近分子上的电荷分布不平衡，从而产生瞬间偶极矩。虽然其值经常改变，但是这些偶极矩可以最终导致微弱的吸引力。

分子分子量越大，则电子的数目越多，这些分子间的作用力就越大。

分子引力的大小顺序为：氢键≫偶极-偶极相互作用 ＞ 伦敦力。

问题 2.15　解释下列每组物质的沸点为何不同：(a)CH_4，−161.5℃；Cl_2，−34℃；CH_3Cl，−24℃。(b) CH_3CH_2OH，78℃；CH_3CH_2F，46℃；$CH_3CH_2CH_3$，−42℃。

解 ☞　分子间力越大，则沸点越高，同时也需考虑分子的极性和分子量。

(a) 只有 CH_3Cl 是极性的，故它的沸点最高；CH_4 分子量(16g/mol)比 Cl_2 分子(71g/mol)小，因而其沸点最低。

(b) 只有 CH_3CH_2OH 分子有氢键，而氢键是比 CH_3CH_2F 分子所具有的偶极-偶极吸引相互作用更强的分子间作用力，故其沸点最高；$CH_3CH_2CH_3$ 分子只具有所有作用力中最弱的伦敦力，故其沸点最低。

问题 2.16　正戊烷和其异构体新戊烷的沸点分别为 36.2℃和 9.5℃。解释产生这种差别的原因(参见问题 1.4 的结构式)。

解 ☞　这两种异构体均是非极性的，因此另一个因素，即分子的形状就会影响分子的沸点。

正戊烷的构型为棒状，而新戊烷为球状。棒可以以整个长度的各点去接触其他分子，而球只能在一点处接触。而分子间的接触越多，则它们之间的伦敦力就越大，因此正戊烷的沸点高。

2.7 溶剂

由于静电力强烈地吸引着盐中带相反电荷的离子，由此可解释盐的高熔点和高沸点。为了使盐溶解在溶剂中，必须克服这些吸引力。**非极性溶剂**的偶极矩非常小或者为零，**质子溶剂**是一种含有能形成氢键 H 的强极性分子，**非质子溶剂**是一种不含有能形成氢键 H 的强极性分子。

问题 2.17 将下列溶剂分类：(a)二甲基亚砜[$(CH_3)_2S{=}O$]；(b)四氯化碳[CCl_4]；(c)苯[C_6H_6]；(d)N,N-二甲基甲酰胺[$HCN(CH_3)_2$]；(e)甲醇[CH_3OH]；(f)液氨。

解 ☞ 非极性溶剂：(b)由于 CCl_4 是对称的四面体分子构型，故单个的 C—Cl 键矩抵消；(c)烃一般为非极性溶剂，很少例外；质子溶剂：(e)和(f)；非质子溶剂：(a)和(d)。S═O 和 C═O 基是强极性的，通常与 C 相连的 H 不会形成氢键。

问题 2.18 解释由高分子量烃组成的矿物油可以溶解于正己烷而不溶于水或者乙醇的原因。

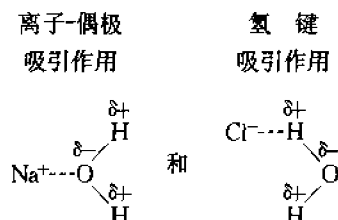
解 ☞ 像矿物油和正己烷这类非极性分子间的吸引力是非常弱的，因而这种分子可以容易地相互混合和溶解。而在极性水分子或者乙醇分子间的引力是强的氢键，大多数非极性分子不能克服这些氢键，因而也不能在这种**极性质子溶剂**中溶解。

问题 2.19 解释为什么乙醇[CH_3CH_2OH]比戊醇[$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$]在水中的溶解性大得多？

解 ☞ 醇分子的 OH 部分易于与水发生相互作用，即它是**亲水性**的；其烃部分不与水相互作用，相反遭到排斥，即它是**疏水性**的。疏水部分越大，则分子在水中的溶解度就越小。

问题 2.20 解释为什么 NaCl 可溶解于水？

解 ☞ 水是质子溶剂，可以通过**溶剂化**将固体盐分解成强相互吸引的离子，由于**离子-偶极**吸引作用，每一个阳离子(Na^+)均被一些水分子包围。分子偶极的负端 O 原子被阳离子吸引，从而水分子与负离子(本题中的 Cl^-)之间形成了典型的氢键，故 NaCl 可溶解于水。



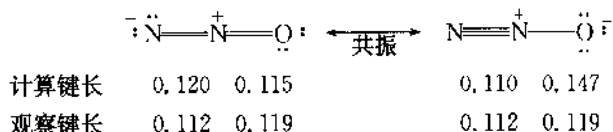
问题 2.21 比较 NaCl 在水中和二甲亚砜中的溶解方式。

解 ☞ NaCl 是一种典型的盐，它溶解在典型的质子溶剂——水中的问题已在问题 2.20 中讨论过了。二甲亚砜也可以通过离子-偶极吸引作用对正离子进行溶剂化，S═O 基中的 O 原子被阳离子吸引。但是，由于它是一种非质子溶剂，无法形成氢键，盐溶解在非质子溶剂中时，其负离子不能溶剂化。正极的 S 被甲基包围也不能充分接近阴离子，故不能溶剂化。

在问题 2.21 中讨论到的裸露负离子在很大程度上提高了活性。在非极性或弱极性溶剂中溶解的少量盐主要以**离子对**或者离子族的形式存在，这些带相反电荷的离子靠得很紧，作为一个整体运动。这种紧密的离子对在其离子间没有溶剂分子；而疏松的离子对则被少量的溶剂分子所分开。

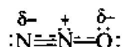
2.8 共振和离域 π 电子

不能写出简单路易斯电子结构的物质，可以用共振论来描述。以 N_2O 为例：



计算键长	0.120	0.115	0.110	0.147
观察键长	0.112	0.119	0.112	0.119

虽然通过计算键长和观察键长的比较可以看出，这两种结构没有一种是正确的，但是这种贡献（共振）结构可以让我们知道，在 N 与 O 之间的实际**共振杂化**有一些双键特性，而在 N 与 N 之间有一些三键特性。这种状态可以用非路易斯结构来描述：



在这种结构中，虚线表示每个原子的 p 轨道重叠所产生的扩展 π 键中存在部分离域 p 电子，参见图 2-10 中的轨道简图。

杂化的能量 E_h 总是比假设的共振结构的计算能量 E_c 要低，它们之间的差即为**共振（离域）能** E_r：

$$E_r = E_c - E_h$$

各共振结构在能量上越接近相等，则其共振能越大，且杂化结构就越不像其共振结构；若共振结构的能量不同时，杂化就与最低能量的共振结构越相似。

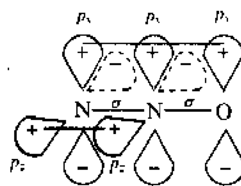


图 2-10

共振结构满足以下条件：(a) 只是电子所处位置不同（原子核必须处于同一位置）和 (b) 必须具有同样数目的成对电子数。共振结构的相对能量由以下规则来确定：

1. 具有最多数量共价键的结构是最稳定的。但是对第二周期的元素（C、O、N），必须遵守八偶体规则；

2. 除了一些特例外，拥有形式电荷数量最少的结构最稳定；

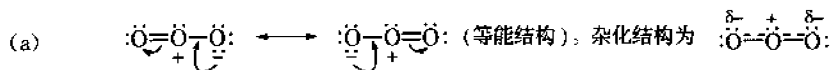
3. 如果所有的结构均有形式电荷，则最稳定（即能量最低）的一个是负电荷在电负性更大的原子上，而正电荷在电正性更大的原子上；

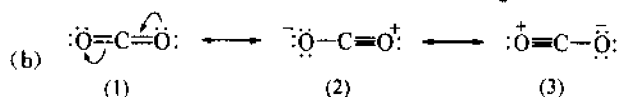
4. 在相邻原子上有同样形式电荷的结构其能量很高；

5. 缺乏电子的共振结构，其正电荷原子有很高的能量，通常这种结构不予考虑。

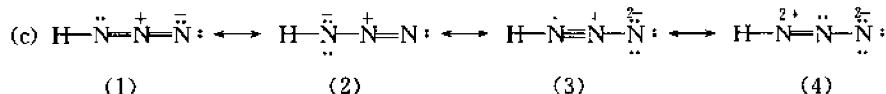
问题 2.22　写出 (a) 臭氧 O_3；(b) CO_2；(c) 叠氮酸 HN_3；(d) 异氰酸 HNCO 的共振结构，必要时标出形式电荷。指出最稳定和最不稳定的结构，说明原因并写出杂化结构。

解 ☞

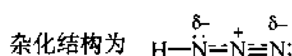


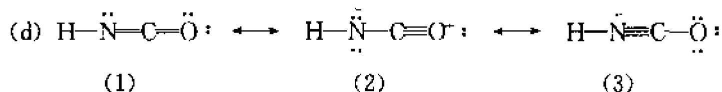


结构 (1) 最稳定，它没有形式电荷；结构 (2) 和 (3) 有相等的能量最不稳定，因为它们有形式电荷。另外，在结构 (2) 和 (3) 中，电负性大的元素 O 上有正的形式电荷。由于结构 (1) 比结构 (2)、(3) 要稳定得多，故杂化结构为 :O̤=C=O̤:，也就是 (1)。



结构 (1) 和 (2) 差不多有相同的能量，是最稳定的结构，因为它们具有最少的形式电荷数量；结构 (3) 由于在邻接原子上有相同的正电荷，并且根据绝对值，其总的形式电荷数为 4，故其能量很高；结构 (4) 由于 N 与 H 成键只有 6 个电子，故也具有很高的能量。由 (1) 和 (2) 组成的杂化结构为





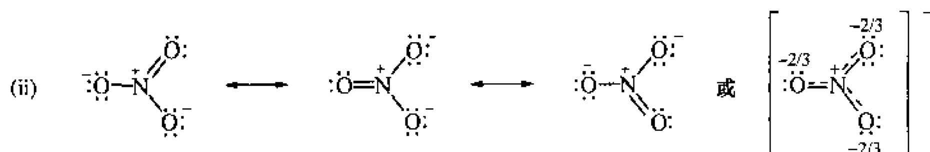
结构(1)没有形式电荷，故最稳定；结构(2)最不稳定，因为它的负电荷在 N 原子上，而不是像(3)那样负电荷在电负性更大的 O 原子上。杂化结构为 H—N═C═Ö∶(与结构(1)相同)，即最稳定的共振结构。

问题 2.23　(a)写出(i)NO_2^- 和(ii)NO_3^- 的共振结构和离域结构；(b)利用 p 原子轨道画出(i)和(ii)的结构以说明在扩展了的 π 键中 p 电子离域情况；(c)比较每个杂化结构的稳定性。

解　(a) (i)

负电荷离域在两个 O 原子上，以便每一个 O 原子都能被假设有 $-1/2$ 电荷，每一个 N—O 键有同样的键长。

(ii)



负电荷离域在三个 O 原子上，以便每一个 O 原子都有 $-2/3$ 的电荷。

(b)见图 2-11。

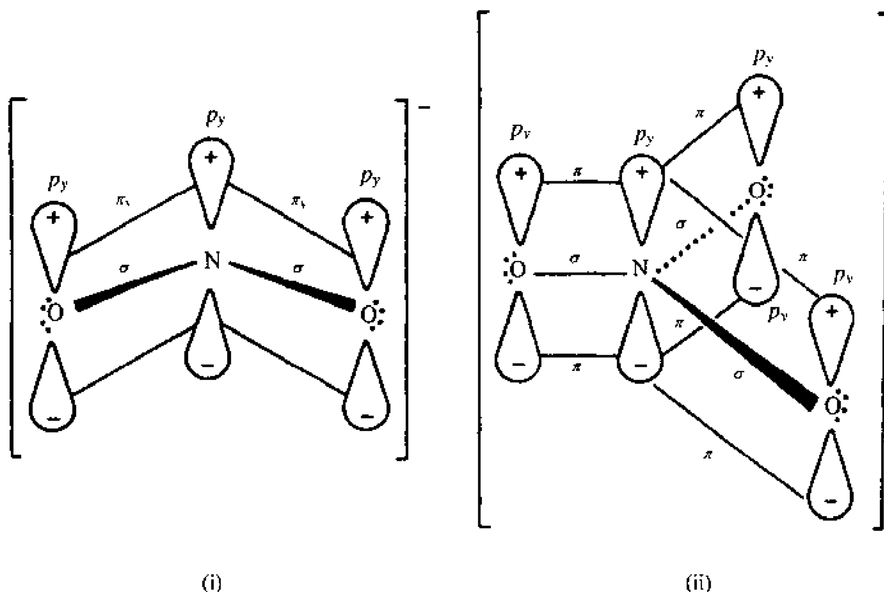
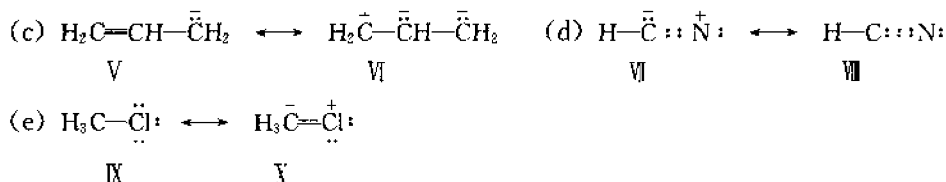


图 2-11

(c)我们可以用共振论来比较这两种离子的稳定性，因为他们仅仅是在每个 N 上的 O 原子数不同这一个因素上有差异，这关系到 N 原子的氧化数。我们不能比较例如 NO_3^- 和 HSO_3^-，因为它们不是只在一个方面有差异，N 和 S 处于周期表的不同的族和周期。由于 NO_3^- 上的电荷离域(分散)到更多的氧原子，并且 NO_3^- 有更多的扩展 π 键，因而 NO_3^- 比 NO_2^- 更稳定。

问题 2.24　指出下列共振结构对中，哪一个是不稳定和不可能存在的结构，并说明原因。



(e) $H_3C—\ddot{Cl}:$ ⟷ $H_3\bar{C}=\overset{+}{Cl}:$

IX　　X

解 ☞　(a)结构(Ⅰ)中共价键极少,形式电荷多而且有一个缺电子的 N;

(b)结构(Ⅳ)中在电负性更大的 O 原子上有正电荷;

(c)结构(Ⅵ)中在相邻的 C 上有类似的负电荷,共价键极少,形式电荷多而且有一个缺电子的 C;

(d)结构(Ⅷ)中共价键极少而且在电负性大的 N 上有正电荷,而且这个 N 原子也是缺电子的;

(e)结构(Ⅹ)中的 C 有 10 个电子,这对第二周期的元素来说是不可能的。

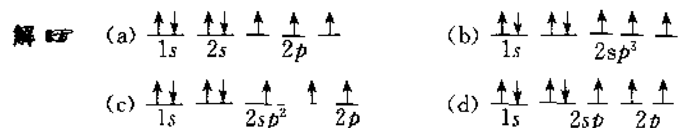
补充问题

问题 2.25　如何区分原子轨道、杂化轨道、分子轨道及定域分子轨道。

解 ☞　原子轨道是原子中电子可能存在的空间区域;杂化轨道是为了根据原子轨道的数目解释键的等价性而在数学上虚构的轨道。分子轨道是关于整个分子能容纳电子的空间区域。定域分子轨道是指在假设成键电子存在情况下,一对成键原子之间的空间区域。

问题 2.26　说明未成键的 N 在(a)基态;(b)sp^3 杂化态;(c)sp^2 杂化态和(d)sp 杂化态下电子的轨道数量。

解 ☞



注意:由于杂化轨道和 p 轨道之间的能量差很小,所以洪特规则比构造原理更适用。

问题 2.27　根据 N 原子所使用的杂化轨道解释(a)NO_2^+ 是线性的;(b)NO_2^- 是弯曲的。

解 ☞　(a)在 NO_2^+, $:\ddot{O}=N=\ddot{O}:$ 中,N 有两个 σ 键,没有未共享电子对,因而需要两个杂化轨道。N 使用了 sp 杂化轨道,故 σ 键是线性的,而几何形状由 σ 键的排列方式所控制。

(b)在 NO_2^-, $:\ddot{O}=\ddot{N}:\ddot{O}:^-$ 中,N 有两个 σ 键,一对未共享电子对,因而需要三个杂化轨道,N 使用了 sp^2 杂化轨道,故是弯曲的,其键角约为 120°。

问题 2.28　画出氰根离子 $:C\equiv N:^-$ 的轨道示意图。

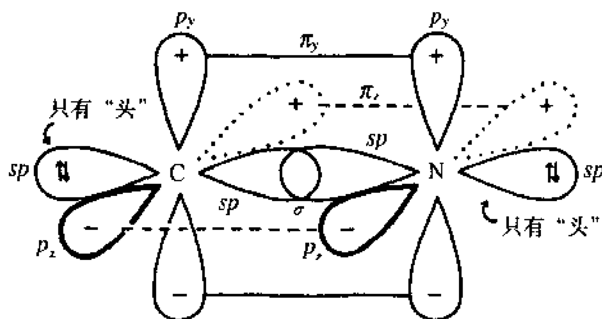


图 2-12

解 ☞　如图 2-12 所示,C 和 N 原子都分别有一个 σ 键和一对未共享电子对,因此每一个都需要两个 sp 杂化轨道。在每一个原子上,一个 sp 杂化轨道形成一个 σ 键,而另一个有未共享电子对。每个原子有一个 p_y 原子轨道和一个 p_z 原子轨道。在 xy 平面内,两个 p_y 轨道重叠形成一个 π_y 键;在 xz 平面内,两个 p_z 轨道重叠形成了 π_z 键。因而,两个 π 键相互构成直角,σ 键存在于 C 与 N 原子之间。

问题 2.29　(a)在 F_2, HF, BrCl, CH_4, $CHCl_3$, CH_3OH 中,哪些分子中有极性键;(b)哪些是极性分子?

解 ☞　(a) HF, BrCl, CH_4, $CHCl_3$, CH_3OH 分子中有极性键;

(b) HF, BrCl, $CHCl_3$, CH_3OH 分子是极性分子，CH_4 分子由于存在对称性而使单个键矩互相抵消而不显极性。

问题 2.30 根据 O 与 S 之间的电负性的差别，H_2O 和 H_2S 分子哪一个将会表现更多的(a)偶极-偶极相互作用；(b)氢键？

解 (a)H_2O；(b)H_2O。

问题 2.31 三氟化氮(NF_3)和氨(NH_3)在其四面体的第四个角都有一对孤对电子，并且分子中元素之间的电负性之差相似(N 和 F 之间为 1.0；N 和 H 之间为 0.9)。解释为什么 NH_3 的偶极矩(1.46D)比 NF_3 的偶极矩(0.24D)更大？

解 在 NF_3 中，三个 N—F 键中的偶极指向 F，如图 2-13(a)所示，与 N 上的未共享电子对反向，故有利于抵消其影响；在 NH_3 中，三个 N—H 键中的偶极指向 N，如图 2-13(b)所示，加大了未共享电子对的影响。

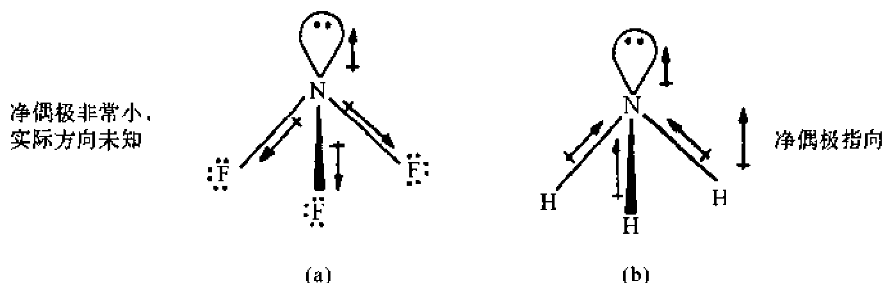
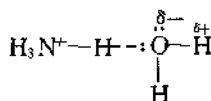


图 2-13

问题 2.32 解释为什么 NH_4^+ 盐在水中溶解性比相应的 Na^+ 盐在水中的溶解性更大。

解 Na^+ 仅仅被离子-偶极相互作用所溶剂化，而 NH_4^+ 则是被氢键作用所溶剂化，而氢键是一种更强的吸引力。



问题 2.33 NaF 溶解在二甲亚砜 $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3$ 和乙腈(CH_3CN)中比溶解在 CH_3OH 中，F^- 有更高的反应活性，请解释原因。

解 在 CH_3OH(质子溶剂)中，氢键为主要起作用的作用力，可形成 $CH_3OH\cdots F^-$，从而降低了 F^- 的反应活性；而二甲亚砜和乙腈都是非质子溶剂，它们 C—H 键中的 H 不能形成氢键。

问题 2.34 如果$(ON)_{Cl} = -1$，计算(a)CH_3Cl，(b)CH_2Cl_2，(c)H_2CO，(d)HCOOH 和(e)CO_2 中 C 的氧化数。

解 由 2.5 节的内容可以计算得到：

(a) $(ON)_C + (3\times1) + (-1) = 0$,　　$(ON)_C = -2$

(b) $(ON)_C + (2\times1) + [2\times(-1)] = 0$,　　$(ON)_C = 0$

(c) $(ON)_C + (2\times1) + [1\times(-2)] = 0$,　　$(ON)_C = 0$

(d) $(ON)_C + 2 + (-4) = 0$,　　$(ON)_C = 2$

(e) $(ON)_C + (-4) = 0$,　　$(ON)_C = 4$

问题 2.35 判断下列说法的正误：(a)既然在多原子阴离子 XY_m^{n-}(如 SO_4^{2-} 和 BF_4^-)中，其中心原子 X 通常比外围原子 Y 的电负性小，那么它就易于获得正的氧化数；(b)氧化数一般比形式电荷值更小；(c)不同原子之间的键总是导致非零氧化数；(d)F 原子决没有正的氧化数。

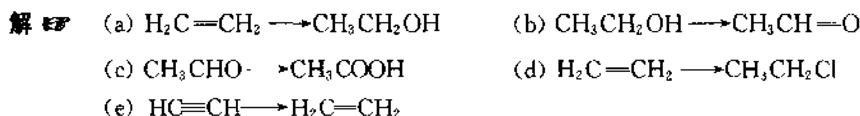
解 (a)正确。成键电子分配给外围电负性更强的原子，使中心原子的氧化数为正；

(b)错误。在确定形式电荷过程中，每对共享电子分配给每一个成键原子，而在确定氧化数的过程中，包括电子对的偏离，使得更多的电子靠拢或者离开一个原子，因此产生了更大的氧化数。

(c)错误；如果那些不同原子有相同的电负性，如在 PH_3 中，其氧化数就为 0。

(d)正确;F是电负性最大的元素,在 F_2 中,F的氧化数为0。

问题 2.36 下列有机化合物的转化,哪些是氧化,哪些是还原,哪些既不是氧化也不是还原?



解 (a) $H_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2OH$　　(b) $CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3CH{=}O$

(c) $CH_3CHO \longrightarrow CH_3COOH$　　(d) $H_2C{=}CH_2 \longrightarrow CH_3CH_2Cl$

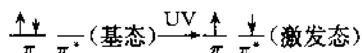
(e) $HC{\equiv}CH \longrightarrow H_2C{=}CH_2$

要回答这个问题,关键在于反应物和产物中C原子平均氧化数(ON)的变化。氧化数增加(即更多正电或者更少负电),则表明是氧化;氧化数减少(即更多负电或者更少正电)则表明是还原;氧化数没有变化则什么也不是。

(a)与(d)既不是氧化也不是还原,因为C原子的氧化数没有变化,仍为−2;(b)与(c)是氧化,其氧化数的变化分别从−2到−1和从−1到0;(e)是还原,氧化数变化为从−1到−2。

问题 2.37 用紫外线照射可以使π键自旋。根据成键分子轨道和反键分子轨道理论来解释这种现象。

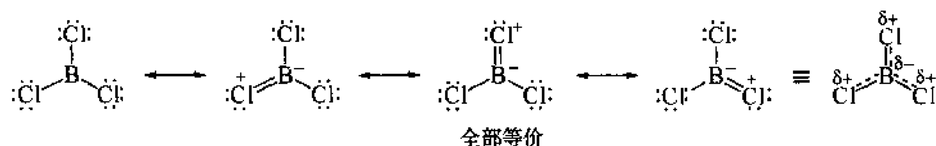
解 两个p原子轨道重叠形成两个π分子轨道(基态)——π(成键)和π*(反键)。p原子轨道上的2个电子填充在π分子轨道上(基态)。一个紫外线光子可以引起一个电子从π激发到π*(激发态)。



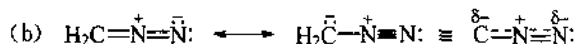
起初激发的电子不改变它的自旋方向,这两个电子的成键效应互相抵消,现在在成键原子间只存在一个σ键,并可以发生绕该键的转动。

问题 2.38 写出(a)BCl_3 和(b)H_2CN_2(重氮甲烷)的有贡献的共振结构和离域杂化结构。

解 (a)在 BCl_3 分子中,B的外围有6个电子,若把B—Cl键设想为有一些双键特性,则可以容纳8个电子。

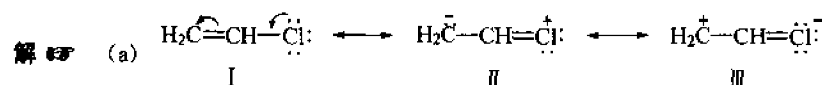


全部等价



问题 2.39 按重要性增加(稳定性增加)的顺序排列(a)乙烯基氯 $H_2C{=}CHCl$ 和(b)甲酸HCOOH的共振结构。用数标记的办法,指定“1”表示最重要和最稳定的结构。

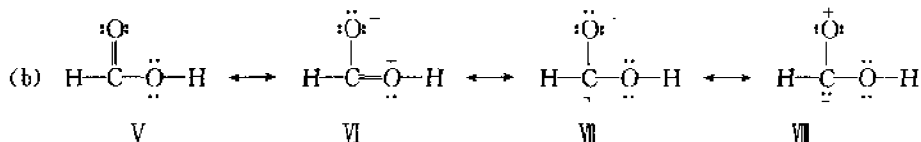
解 (a)



因为Ⅰ中没有形式电荷,故是最稳定的。Ⅲ由于有一个缺电子的C原子,故是最不稳定的。在Ⅲ中,Cl原子用了一个空3*d*轨道去容纳第5对电子,氟原子就不能这样做。稳定性顺序为

Ⅰ(1) > Ⅱ(2) > Ⅲ(3)

(b)



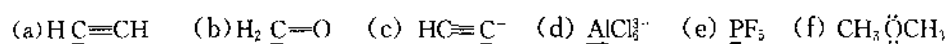
Ⅴ和Ⅵ有更多的共价键,故比Ⅶ和Ⅷ中的任何一个都要稳定。而Ⅴ由于没有形式电荷,故比Ⅵ更稳定。Ⅷ由于是在O原子上缺电子,而O原子的电负性比在Ⅶ中缺电子的C原子的电负性大,故Ⅷ比Ⅶ更不稳定。所以稳定性顺序为

Ⅴ(1) > Ⅵ(2) > Ⅶ(3) > Ⅷ(4)

问题 2.40 说明异构体和共振结构之间的差异。

解 异构体是实际存在的化合物,他们之间的差别是原子的排列不同。共振结构是想像的电子结构式,它们之间具有相同的原子排布,而仅是电子的分布不同,用以标识那些不能写出其典型的路易斯结构式的电子结构。

问题 2.41 运用杂化轨道数方法确定下划线元素的杂化状态。


(a) $H\underline{C}{\equiv}CH$　(b) $H_2\underline{C}{=}O$　(c) $HC{\equiv}\underline{C}^-$　(d) $\underline{Al}Cl_6^{3-}$　(e) $\underline{P}F_5$　(f) $CH_3\ddot{\underline{O}}CH_3$

解 ☞

分子	σ键的数目	+ 未共享电子对的数目 =	杂化轨道数	杂化状态
(a)	2	0	2	sp
(b)	3	0	3	sp^2
(c)	1	1	2	sp
(d)	6	0	6	sp^3d^2
(e)	5	0	5	sp^3d
(f)	2	2	4	sp^3

第3章 化学反应性与有机反应

3.1 反应机理

反应发生的途径和方式称作机理。一个反应可以经过一步，或者常常是以一系列的多步反应发生。例如，反应 A + B ⟶ X + Y 可能分两步进行：

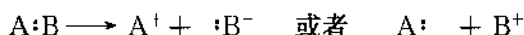
(1) A ⟶ I + X　　(2) B + I ⟶ Y

像I这种在中间步骤形成而又在后续步骤中消耗的物质称作**中间体**。有时相同的反应物通过不同的反应机理，可以得到不同的产物。

3.2 含碳中间体

含碳中间体经常可由两种类型的键裂解而得到：

异裂(极性裂解)：两个电子随着一个基团离去，如

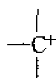


A:B ⟶ A^+ + :B^-　或者　A:$^-$ + B^+

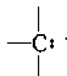
均裂(自由基裂解)：分开的每一个基团带走一个电子，如

A:B ⟶ A· + ·B

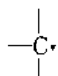
1. **碳正离子**是在三个键中只有6个电子的带正电荷的碳原子：



2. **碳负离子**是含有由三个键和一对未共享电子的带负电荷的碳原子：

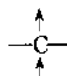


3. **游离基**(或者**自由基**)是至少有一个未共享电子的物质。这是一个广泛的范畴，碳自由基只是其中的一个例子。



4. **卡宾**(碳烯)是中性物质，它含有一个有两个键和两个电子的碳原子。卡宾有两类：一类是两个电子自旋方向相反并且在一个轨道中成对的单线态卡宾：

另一类是两个电子有相同的自旋方向并且分布在不同的轨道中的三线态卡宾：



问题 3.1 判断下列表中5个含碳中间体的杂化轨道数(HON)，并给出碳原子的杂化态。在判断过程中，未成对电子不需要杂化轨道，故不需要计算在内。

解 ☞

种类	σ键的数目 +	未共享电子对的数目 =	杂化轨道数	杂化态
(a)碳正离子	3	0	3	sp^2
(b)碳负离子	3	1	4	sp^3
(c)自由基	3	0	3	sp^2
(d)单线态卡宾	2	1	3	sp^2
(e)三线态卡宾	2	0	2	sp

考虑到三线态卡宾中的两个未共享电子没有成对，因此也不计算在内；它们处于不同的轨道中。

问题 3.2 把问题 3.1 的 5 个含碳中间体中碳原子所使用的轨道用三维图表示出来。把所有未共享电子填入适当轨道中。

解 ☞ (a) 碳正离子用三个三角平面的 sp^2 杂化轨道形成三个 σ 键，另一个空的 p 轨道与 σ 键所在平面垂直。如图 3-1(a)所示。

(b) 碳负离子有四个四面体型的 sp^3 杂化轨道；其中三个形成三个 σ 键，另一个轨道中有未共享电子。如图 3-1(b)所示。

(c) 自由基和碳正离子有同样的轨道。不同之处在于自由基的 p 轨道中有单电子存在。如图 3-1(c)所示。

(d) 单线态卡宾有三个 sp^2 杂化轨道；其中两个形成两个 σ 键，第三个拥有未共享电子对。单线态卡宾也有与 sp^2 杂化轨道平面垂直的空 p 原子轨道。如图 3-1(d)所示。

(e) 三线态卡宾用两个 sp 杂化轨道形成两个线性的 σ 键。两个未杂化的 p 轨道每一个都有一个电子。如图 3-1(e)所示。

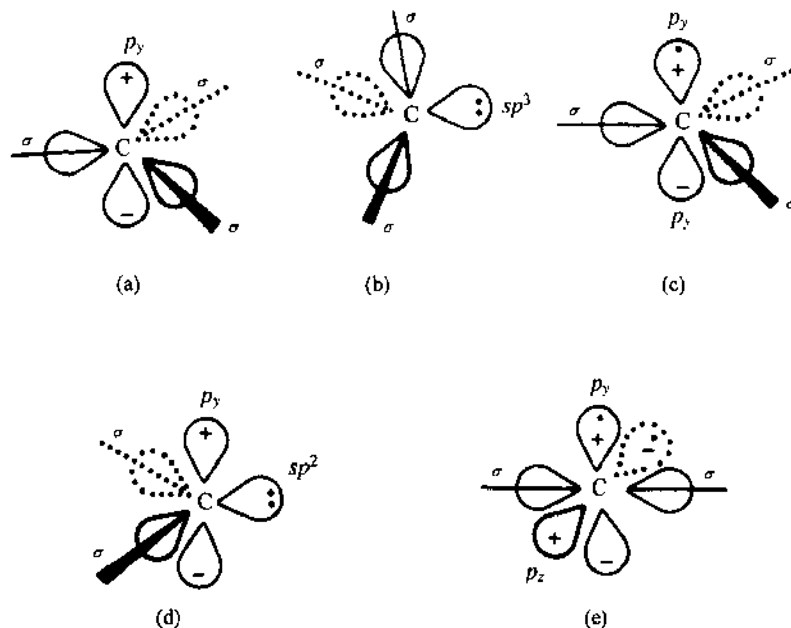


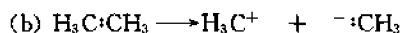
图 3-1

问题 3.3 写出由乙烷中 C—C 键发生(a)均裂，(b)异裂所产生的物质的分子式，并分类。

解 ☞ (a) $H_3C:CH_3 \longrightarrow H_3C\cdot + \cdot CH_3$

乙烷　　　　甲基自由基

(b) $H_3C:CH_3 \longrightarrow H_3C^+ + {}^-{:}CH_3$



乙烷　　　碳正离子　碳负离子

3.3 有机反应类型

1. **置换反应(取代反应)**。分子或者离子中的原子或者原子基团被另一个原子或者基团所代替的反应。

2. **加成反应**。两个分子结合产生一个分子的反应。加成反应经常发生在双键和三键上，有时也可以在小的环状化合物中发生。

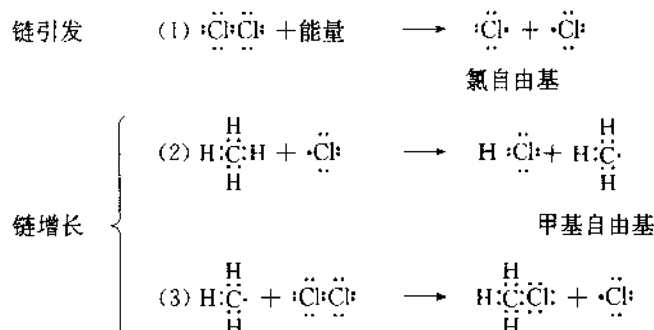
3. **消除反应**。这是加成反应的逆反应。两个原子或者基团从一个分子中脱去。如果这两个原子或者基团是从相邻原子中脱去的(β-消除反应)，那么就形成重键；如果它们是从不相邻原子之间脱去的，那么就形成环状化合物。从同一个原子脱去两个原子或者基团(α-消除

反应)则产生卡宾。

4. **重排反应**。分子中的键受到扰频而转化为它的异构体的反应。

5. **氧化-还原反应**。这种反应涉及到电子转移或者氧化数的改变。与 C 原子成键的 H 原子数减少及与其他如 C,O,N,Cl,Br,F 和 S 等原子成键数目增加就标志着发生了氧化反应。

问题 3.4　下面列出了甲烷氯化机理的反应步骤:



链增长步骤构成了总的反应。(a)写出总反应方程式。(b)在整个反应中的中间体是什么?(c)哪一个反应是均裂反应?(d)哪一个反应是置换反应?(e)在哪一个反应中发生了加成反应?(f)哪种物质发生碰撞将会产生副产物?

解 ☞　(a) 把第(2)步和第(3)步反应相加即得总反应式:$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$

(b) 形成和消耗的中间体是 $CH_3\cdot$ 和 $\cdot Cl$ 自由基。

(c) 每一步反应都是均裂。在步骤(1)和(3)中,Cl_2 分子裂解;在步骤(2)中,CH_4 分子裂解。

(d) 在步骤(3)中包含了 Cl_2 分子中的一个 $\cdot\ddot{Cl}:$ 被 $CH_3\cdot$ 取代的反应。在步骤(2)中,$\cdot\ddot{Cl}:$ 取代了 CH_4 分子中的一个 H 原子生成 $CH_3\cdot$。

(e) 没有。

(f) $H_3C\cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow H_3CCH_3$(乙烷)

问题 3.5　下列哪些是:(1)碳正离子,(2)碳负离子,(3)自由基,(4)卡宾?请进行分类。

(a) $(CH_3)_2C:$　(b) $(CH_3)_3C\cdot$　(c) $(CH_3)_3C^+$

(d) $(CH_3)_3C:^-$　(e) $CH_3CH_2\dot{C}H_2$　(f) $CH_3CH{=}CH$

(g) $C_6H_5\dot{C}HCH_3$　(h) $CH_3\ddot{C}H$

解 ☞　(1)(c),(f)。(2)(d)。(3)(b),(e),(g)。(4)(a),(h)。

问题 3.6　把下列反应按取代、加成、消除、重排或者氧化还原反应进行分类(一个反应可能是多种反应形式)。

(a) $CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow CH_2BrCH_2Br$

(b) $C_2H_5OH + HCl \longrightarrow C_2H_5Cl + H_2O$

(c) $CH_3CHClCHClCH_3 + Zn \longrightarrow CH_3CH{=}CHCH_3 + ZnCl_2$

(d) $NH_4^+(CNO)^- \longrightarrow H_2N\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}NH_2$

(e) $CH_3CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CH$

(f) $H_2C\overset{CH_2}{\triangle}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2CH_2Br$

(g) $3CH_3CHO + 2MnO_4^- + OH^- \xrightarrow{\triangle} 3CH_3COO^- + 2MnO_2 + 2H_2O$

(h) $HCCl_3 + OH^- \longrightarrow :CCl_2 + H_2O + Cl^-$

(i) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Zn \longrightarrow H_2C\overset{CH_2}{\triangle}CH_2 + ZnBr_2$

解 ☞　(a)加成反应和氧化还原反应。在这个反应中,两个 Br 原子加成到两个成双键的 C 原

子上(1,2-加成反应)。碳原子的氧化数从 $4-2(2)-2=-2$ 变为 $4-2(2)-1=-1$;溴的氧化数从 $7-7=0$ 变为 $7-8=-1$。

(b)Cl 原子取代 OH 基团的取代反应。

(c)消除反应和氧化还原反应。Zn 从相邻的 C 原子上脱去了两个 Cl 原子,形成了双键和 $ZnCl_2$(α,β-消除反应)。反应中的有机化合物被还原,Zn 被氧化。

(d) 重排反应(异构化反应)。

(e) 重排反应(异构化反应)。

(f) 加成反应和氧化还原反应。Br 原子加成到环上的两个 C 原子上。这两个 C 原子被氧化,同时 Br 被还原。

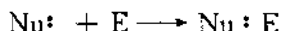
(g) 氧化还原反应。CH_3CHO 分子被氧化,同时 MnO_4^- 被还原。

(h) 消除反应。一个 H^+ 和一个 Cl^- 从同一个碳原子上脱去(α-消除反应)。

(i) 消除反应。两个 Br 原子从不相邻的 C 原子上脱去得到一个环。氧化还原反应[参见(c)]。

3.4 亲电试剂和亲核试剂

反应通常在分子和离子的反应活性部位发生。这种部位主要分为两类。一类是该部位有高的电子密度,因为这种部位(a)有未共享电子对、(b)是极性键的 $\delta-$端或者(c)有 C═C 键的 π 电子,这种富含电子的部位是亲核性的,含有这种部位的物质称作亲核试剂或者电子供体。另一类是(a)能够获得更多的电子或者(b)是极性键的 $\delta+$端,这种缺乏电子的部位是亲电性的,含有这种部位的物质称作亲电试剂或者电子受体。许多反应可以通过在亲核试剂和亲电试剂的活性部位之间形成配位共价键而得以发生:



$$\mathrm{Nu{:}} + \mathrm{E} \longrightarrow \mathrm{Nu{:}E}$$

问题 3.7 把下列物质按(1)亲核试剂或者(2)亲电试剂分类,并且说明原因:(a) $H\ddot{O}{:}^-$,(b) $:C\equiv N:^-$,(c) $:\ddot{Br}^+$,(d) BF_3,(e) $H_2\ddot{O}$,(f) $AlCl_3$,(g) $:NH_3$,(h) $H_3C:^-$(碳负离子),(i) SiF_4,(j) Ag^+,(k) H_3C^+(碳正离子),(l) $H_2C:$(卡宾),(m) $:\ddot{I}:^-$。

解☞ (1) (a),(b),(e),(g),(h)和(m)。它们都有未共享电子对,所有的阴离子都是可能的亲核试剂。

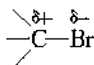
(2) (d)和(f)是中心原子(B 和 Al)只有 6 个电子而不是更理想的八偶体结构的分子,他们都缺乏电子。(c),(j)和(k)带正电荷,因此也缺乏电子。大多数阳离子都是亲电试剂。在(i)中的 Si 原子通过使用它的 d 轨道而能获得多于八个的电子,例如:

$$SiF_4(\text{亲电试剂}) + 2:\ddot{F}:^- \longrightarrow SiF_6^{2-}$$

(l)中的 C 原子虽然只有一对未共享电子对,但是由于这个 C 原子只有 6 个电子,所以(l)是亲电试剂。

问题 3.8 为什么反应 $CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$ 是一个亲核取代反应?

解☞ $:\ddot{O}H^-$ 离子有未共享电子,是亲核试剂。由于 C—Br 键的极性,故键中的 C 原子即为亲电活性部位。Br^- 被 OH^- 取代的反应是由亲核试剂 $H\ddot{O}{:}^-$ 所引发的。



问题 3.9 指出下列反应中的反应试剂(1)或者(2)是否为亲核试剂或者为亲电试剂?

(a) $H_2C{=}CH_2(1) + Br_2(2) \longrightarrow BrCH_2{-}CH_2Br$

(b) $CH_3NH_3^+(1) + CH_3COO^-(2) \longrightarrow CH_3NH_2 + CH_3COOH$

(c) $CH_3C(=O){-}\ddot{Cl}:(1) + AlCl_3(2) \longrightarrow CH_3C^+(=O) + AlCl_4^-$

(d) $CH_3CH{=}O(1) + :SO_3H^-(2) \longrightarrow CH_3{-}CH(O)SO_3H$

解 ☞

	(a)	(b)	(c)	(d)
亲核试剂	(1)	(2)	(1)	(2)
亲电试剂	(2)	(1)	(2)	(1)

3.5 化学热力学

反应的热力学和反应的速率决定该反应是否能够进行。一个体系的热力学可用下列几个参数来描述：

(1) **能量变化** ΔE，与恒定容积的系统交换得到或者放出的能量 q_v 相等：$\Delta E = q_v$。

(2) **焓变** ΔH，与恒压下的系统交换得到或者放出的能量 q_p 相等：$\Delta H = q_p$。由于大多数反应都是在开放容器中的大气压下进行的，所以 ΔH 比 ΔE 用得更广泛。对只涉及液体和固体的反应来说，$\Delta H = \Delta E$。化学反应的 ΔH 是反应产物的焓值 H_P 和反应物焓值 H_R 之间的差值：

$$\Delta H = H_P - H_R$$

如果产物中的键比反应物中的键更稳定，那么就释放出能量，并且 ΔH 是负值。这种反应就是放热反应。

(3) **熵变** ΔS。熵是系统混乱度的量度。混乱度越大，则 S 的值就越大；有序度越大，则 S 的值就越小。对一个反应来说，

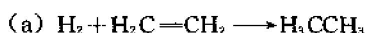
$$\Delta S = S_P - S_R$$

(4) **自由能改变** $\Delta G = G_P - G_R$。在恒温下，

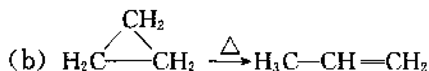
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S (T = 绝对温度)$$

如果要使一个反应自发地进行，那么 ΔG 必须为负值。

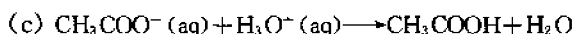
问题 3.10 说出下列反应的 ΔS 为正值还是负值，并说明原因。



(a) $H_2 + H_2C{=}CH_2 \longrightarrow H_3CCH_3$



(b) 环丙烷 $\xrightarrow{\Delta} H_3C{-}CH{=}CH_2$



(c) $CH_3COO^-(aq) + H_3O^+(aq) \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$

解 ☞ (a) 负值。反应中两个分子变成一个分子，产物中存在更多的有序度（更少的混乱度），即 $S_P < S_R$。

(b) 正值。稳定的环被破坏使得化合物有了自由旋转的 C—C 单键，这样就存在更大的混乱度即 $S_P > S_R$。

(c) 正值。H_2O 分子对离子的溶剂化大于 CH_3COOH 分子。当离子形成分子时，这些 H_2O 分子的大部分脱落形成自由分子，使得混乱度变大，即 $S_P > S_R$。

问题 3.11 分别根据(a)焓，(b)熵和(c)自由能来判定 H_2O 的最稳定态（水蒸气、液体水或者固体冰）。

解 ☞ (a) 过程经过气态→液态→固态是放热过程，固体冰的焓值最小。由此，固体冰应该是最稳定的。

(b) 从固态→液态→气态的过程是一个混乱度增加的过程，因此熵值也增加。由此，水蒸气应该是最稳定的。

(c) 在这里，焓值最低和熵值最高的倾向是相反的，因此它们中的任何一个都不能单独用于判定水的最稳定态。只有用能平衡 H 和 S 的 G 才能判定。G 值最低的状态或者 ΔG 值最负的反应才是最有利的。对水来说就是液态了，这是通过运用方程 $G = H - TS$ 计算才能得到的事实。

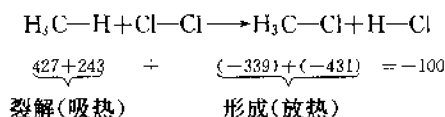
3.6 键解离能

键解离能 ΔH 是共价键吸热均裂 $A:B \longrightarrow A\cdot + \cdot B$ 所需的能量，ΔH 是正值。这个反

应的逆反应，即键形成反应是放热反应，ΔH 是负值。ΔH 的值越正，则键就越强。反应的 ΔH 值是由所有键裂解的（正的）ΔH 值加上所有键形成的（负的）ΔH 值而得到的。

问题 3.12 计算反应 $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$ 的 ΔH 值。用单位千焦/摩尔计，键的解离能分别为：C—H 为 427，Cl—Cl 为 243，C—Cl 为 339，H—Cl 为 431。

解 在涉及的键下面标明键解离能的数值：



$$H_3C—H + Cl—Cl \longrightarrow H_3C—Cl + H—Cl$$

$$\underbrace{427+243}_{\text{裂解（吸热）}} \quad + \quad \underbrace{(-339)+(-431)}_{\text{形成（放热）}} = -100$$

该反应是放热反应，$\Delta H = -100kJ/mol$。

问题 3.13 比较相似原子间所生成的键的强度：(a)在有和没有未共享电子对的原子间形成的单键；(b)形成的三键，双键和单键。

解 (a) 有未共享电子对的原子间形成的键由于电子间的相互排斥作用而比没有未共享电子对的原子间形成的键更弱。

(b) p 轨道的重叠使键更强，并且三键的能量最高而单键的能量最低。

3.7 化学平衡

每一个反应 $dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$，都可以向正、逆两个方向进行，尽管其中某一个方向上反应进行的程度很微弱。平衡态是指当 A，B，X 和 Y 的浓度不再改变时的状态，即使逆向和正向反应仍在发生。

每一个可逆反应都有一个平衡表达式。在该式中平衡常数 K_e 是用在方括号里标明的物质的量浓度来定义的：

$$dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$$

$$K_e = \frac{[X]^f[Y]^g}{[A]^d[B]^e} \quad \begin{matrix}\text{趋向于产物，则 } K_e \text{ 值大} \\ \text{趋向于反应物，则 } K_e \text{ 值小}\end{matrix}$$

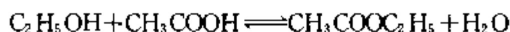
K_e 值只随温度的改变而改变。

反应的 ΔG 与平衡常数 K_e 之间的关系如下

$$\Delta G = -2.303RT \log K_e$$

这里的 R 为摩尔气体常数（$R=8.314J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$），$T$ 是绝对温度（单位为 K）。

问题 3.14 假设有可逆反应



$$C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

为了增加 $CH_3COOC_2H_5$ 的产量，应该作哪些变化？

解 要增加 $CH_3COOC_2H_5$ 的产量，就应该改变平衡使之能够向右进行，即向 $CH_3COOC_2H_5$ 所在的那边进行。这可以通过下列措施的任意组合来得以实现：添加 C_2H_5OH、移走 H_2O、移走 $CH_3COOC_2H_5$。

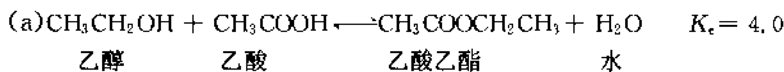
问题 3.15 总结符号 ΔH，$T\Delta S$ 和 ΔG 及与 K_e 的大小之间的关系，并说明所写出的反应是向右还是向左进行。

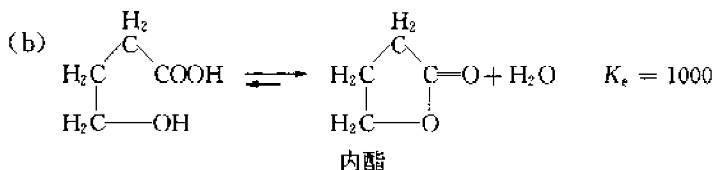
解 见表 3-1。

表 3-1

ΔH −	$T\Delta S$ =	ΔG	反应方向	K_e
−	+	−	正向→右	>1
+	−	+	逆向→左	<1
−	−	ΔH <−60kJ/mol，通常为负	依条件而定	?
+	+	ΔH >+60kJ/mol，通常为正	依条件而定	?

问题 3.16　在25℃下,下列反应有如下指明的 K_e 值:





由于在这两个反应中分子中键的变化相类似,所以两个反应具有近似相同的 ΔH 值。运用热力学参数解释这两个反应的 K_e 值大小为何相差这么多。

解 ☞　一个更大的 K_e 值意味着一个更负的 ΔG 值。由于两个反应的 ΔH 值基本相同,所以一个更负的 ΔG 值意味着在这个反应中的 ΔS 值更正。更正的 ΔS 值(混乱度更大)在反应(b)中可以得到,因为该反应中由一个分子转变成了两个分子,而在反应(a)中是由两个分子转变成了另外两个分子。当一个反应的两个反应活性部位在同一个分子中时,如反应(b)中的 OH 和 COOH,这类反应称作分子**内反应**。当两个反应活性部位在不同的分子中时,如反应(a),这类反应称作**分子间反应**。分子内反应通常比类似的分子间反应有更正的 ΔS 值。

3.8　化学反应速率

反应的速率是指反应中反应物消失或者产物出现的快慢程度。对于一般的反应 $dA + eB \rightleftharpoons fX + gY$,速率可以由速率方程得到

$$速率 = k[A]^x[B]^y$$

这里 k 是在给定温度 T 下的速率常数,[A]和[B]是物质的量浓度。指数 x 和 y 可以是整数、分数或者为零;它们的和决定了整个反应的**级数**。x 和 y 的值通过实验得到,它们可能与化学计量系数 d 和 e 不相同。

除了浓度之外,影响反应速率的实验条件有如下几个方面:

温度　一个粗略的规律是温度每升高10℃,k 值加倍。

颗粒大小　通过研磨粉碎增大固体的表面积可以增大反应速率。

催化剂和抑制剂　催化剂是一种能增大反应速率而在反应结束时保持不变的物质。抑制剂则降低反应速率。

在给定反应条件下,决定给定反应速率的因素如下:

1. **单位时间的碰撞数**。分子碰撞的机会越大,则反应就越快。碰撞的可能性与反应物分子的数量有关,它与分子的浓度成正比。

2. **活化焓(活化能 $E_{活化}$)($\Delta H^{\ddagger}$)**。反应只有当碰撞分子比普通分子有更多的能量,即达到一定的焓值($\Delta H^{\ddagger}$)时才会发生。$\Delta H^{\ddagger}$ 值越小,则碰撞就越成功,相应地反应也就越快(常压下,$\Delta H^{\ddagger} = E_{活化}$)。

3. **活化熵($\Delta S^{\ddagger}$)**,也称作可能性因素。不是所有获得 $\Delta H^{\ddagger}$ 能量的分子的碰撞都可以导致反应发生。常见的情况是分子间的碰撞必须以一定的方向发生,这由 $\Delta S^{\ddagger}$ 反映出来。碰撞分子在所要求的方向上组织程度越高或者自由度越低,则活化熵就越低,相应地反应的速率就越慢。

问题 3.17　判断下列情况变化对反应速率的影响:(a)$\Delta H^{\ddagger}$ 增加,$\Delta S^{\ddagger}$ 减少;(b)$\Delta H^{\ddagger}$ 减少,$\Delta S^{\ddagger}$ 增加;(c)$\Delta H^{\ddagger}$ 增加,$\Delta S^{\ddagger}$增加;(d)$\Delta H^{\ddagger}$ 减少,$\Delta S^{\ddagger}$ 减少。

解 ☞　(a)速率减小。(b)速率增加。(c)$\Delta H^{\ddagger}$ 增加使速率减小,而 $\Delta S^{\ddagger}$ 增加则使速率增加,两者结合的影响不能够判断。(d)$\Delta H^{\ddagger}$ 减少和 $\Delta S^{\ddagger}$ 减少的效果与(c)中的相反,最终的影响同样不能够判断。在很多情况下,$\Delta H^{\ddagger}$ 的改变对速率的影响比 $\Delta S^{\ddagger}$ 的改变更重要。

3.9　过渡态理论和焓图

当反应物分子在足够活化焓($\Delta H^{\ddagger}$)和正确的方向下发生碰撞,则它们通过了一个假定的

过渡态，在过渡态中一些键断裂而同时另一些键可能形成。

对于一步放热反应 A + B ⟶ C + D 来说，过渡态(TS)与反应剂(R)和产物(P)之间的关系可通过焓图(能量图)表示，如图 3-2 所示。在平衡时，有利于具有更低焓值的分子形成，例如，C + D。但是，这只针对在决定反应平衡态中，ΔH 值优于 $T\Delta S$ 的反应。反应速率实际与活化自由能 $\Delta G^{\ddagger}$ 有关，$\Delta G^{\ddagger}=\Delta H^{\ddagger}-T\Delta S^{\ddagger}$。

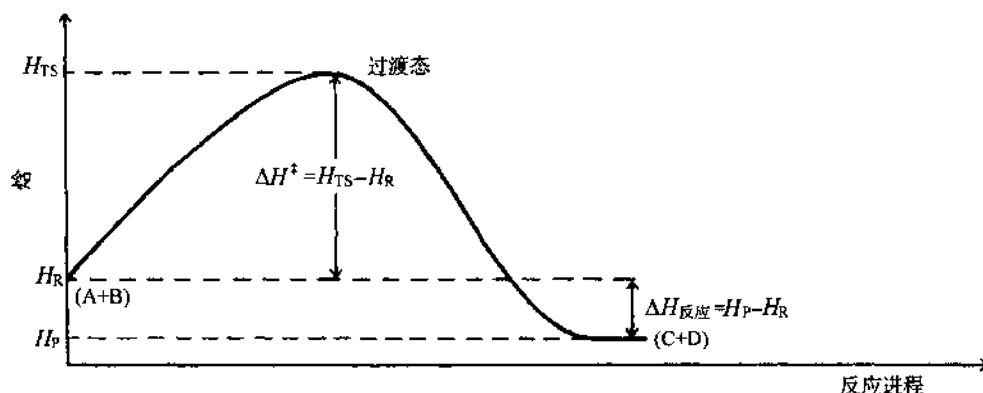


图 3-2

在多步反应中，每一步反应都有其自身过渡态。具有最高焓值的过渡态的那一步反应是最慢的一步反应，它决定了整个反应的速率。

在一步反应中发生碰撞的物质的数目称作**反应分子数**。如果是只有一种物质分解的反应，那么这种反应称作**单分子反应**。如果两种物质发生碰撞并且发生反应，则这种反应称作**双分子反应**。在同一瞬间很少发生三种物质的碰撞或者反应(**三分子反应**)。

速率方程给出了在慢速进行步骤中和任何快速进行的步骤中所涉及的物质分子和离子以及它们的数目(从指数上可以看出)。反应中间体不在反应速率方程中出现，尽管这种中间体有时确实出现。

问题 3.18　作出一步吸热反应的焓图。指明反应的 ΔH 和 $\Delta H^{\ddagger}$。

解 ☞　解答参见图 3-3。

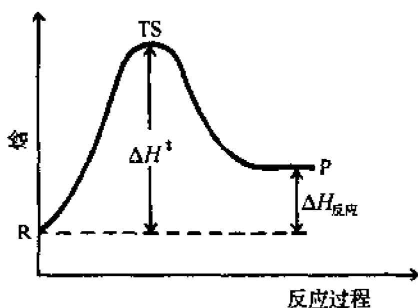


图 3-3

问题 3.19　作出满足下列条件的放热两步反应的反应焓图：(a)第一步反应慢；(b)第二步反应慢。为什么这些反应可以发生？

解 ☞　参见图 3-4，图中 R = 反应物，I=中间体，P=产物，TS_1 =第一步反应的过渡态，TS_2 =第二步反应的过渡态。因为该反应是放热反应，$H_P < H_R$。

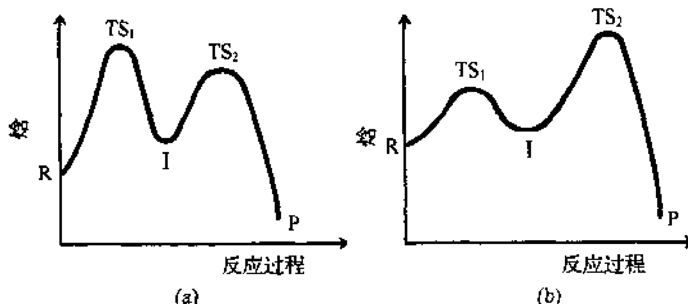


图 3-4

问题 3.20　在问题 3.19(b)中，第一步反应不仅快而且可逆。请解释。

解 ☞　中间体 I 转化为反应物 R 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 比中间体 I 转化为产物 P 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 小，因此多数的中间体 I 重新转化为反应物 R，以至于使得第一步反应既快又可逆。一些中间体 I 有足够的焓，能通过过渡态 TS_2 并形成产物。产物 P 转化为中间体 I 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 太高而不可逾越，因此产物得以积累，第二步反应表现为几乎不可逆。

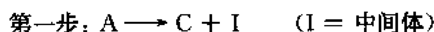
问题 3.21　催化剂一般是通过降低反应的 $\Delta H^{\ddagger}$ 而增大速率。根据基态和过渡态的焓值（H_R 和 H_{TS}）解释。

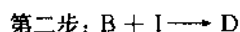
解 ☞　(a)降低 H_{TS}，(b)增加 H_R 或者(c)两者同时改变都可以降低反应的 $\Delta H^{\ddagger}$。

问题 3.22　若反应 $A + B \longrightarrow C + D$ 有(a)速率 $= k[A][B]$ 或者(b)速率 $= k[A]$。写出包含这种速率表达式的可能反应机理。

解 ☞　(a) 分子 A 和分子 B 必须在一个由双分子速率控制的反应中发生碰撞。由于平衡的化学方程中要求一个 A 分子和一个 B 分子参与反应，所以这个反应就必定是一步反应（转化）完成。

(b)决定速率的反应是单分子反应并且只涉及到 A 分子，那么就不存在优先的快速反应步骤。分子 B 在第二步反应中发生反应，这是快速反应步骤。可能的两步反应机理为：

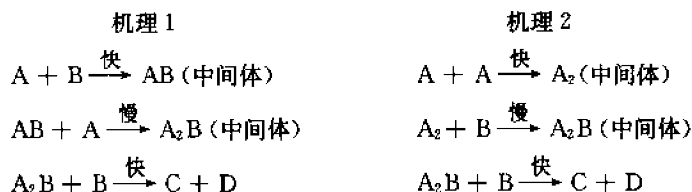




把这两步反应相加就得到平衡后的化学方程式：$A + B \longrightarrow C + D$。

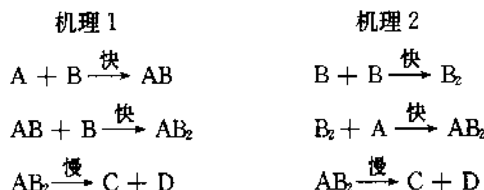
问题 3.23　对反应 $2A + 2B \longrightarrow C + D$，速率 $= k[A]^2[B]$。只使用单分子或者双分子反应步骤来给出可能的机理。

解 ☞　在慢速反应步骤中参与反应的物质需要一分子 B 和两分子 A。由于我们忽略那些非常少的三分子反应步骤，故三分子不可能同时发生碰撞。那么这样就必须存在一定数量的优先快速反应步骤为慢速反应步骤提供至少一个中间体。出现在速率方程中的第二个 B 分子就必须在紧随着慢速反应步骤的快速反应步骤中参与反应而消耗。



问题 3.24　对反应 $A + 2B \longrightarrow C + D$，速率 $= k[A][B]^2$。给出以单分子反应步骤决定速率的可能反应机理。

解 ☞　慢速反应步骤中需要从一个 A 分子和两个 B 分子形成一个中间体。由于速率表达式中的分子种类和数量与化学反应方程中的相同，因此在慢速反应步骤之后就没有快速反应步骤。



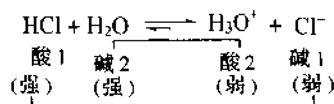
值得注意的是速率表达式往往并不能充分说明一个清楚的反应机理。

3.10　Brönsted(质子)酸和碱

在质子酸碱定义中，酸提供质子而碱接受质子。酸碱的强度分别通过它们失去和获得质子的程度来衡量的。在这种反应中，酸转变为它们的**共轭碱**，而碱则转变为它们的**共轭酸**。酸碱反应朝着形成更弱的酸和更弱的碱的方向进行。

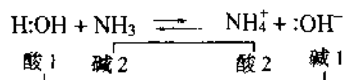
问题 3.25　表示出 H_2O 和气体：(a)HCl，(b) :NH_3 反应的共轭酸和共轭碱。

解 (a) H_2O 作为一个质子碱，从质子酸 HCl 中接受一个质子，分别转化为相应的共轭酸 H_3O^+ 和相应的共轭碱 Cl^-。



反应中的共轭酸碱对具有同样的下标并用方括号括在一起。这个反应进行得较彻底，因为 HCl 是一个很好的质子供体，它是一个强酸。

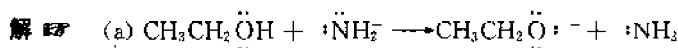
(b) H_2O 是两性的，它也可以作为酸提供一个质子给 :NH_3。H_2O 转变成它的共轭碱 OH^-，而 :NH_3 转变为它的共轭酸 NH_4^+。



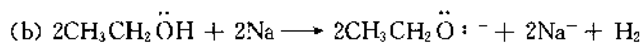
:NH_3 是一种弱的质子受体(即弱碱)；反应中的箭头指向是为了表明平衡主要趋向左边。

一种物质要被称作酸，它的酸性就必须比水的酸性大，并且能够给水提供质子。一些化合物，如醇类，虽然它们对水不显示酸性，但是它们有一个足够大酸性的 H，能够与非常强的碱或者与金属 Na 发生反应。

问题 3.26　写出乙醇和(a)NH_2^-，一种强碱；(b)Na 发生反应的方程式。

解 

(a) $CH_3CH_2\ddot{O}H + :\ddot{N}H_2^- \longrightarrow CH_3CH_2\ddot{O}:^- + :NH_3$



(b) $2CH_3CH_2\ddot{O}H + 2Na \longrightarrow 2CH_3CH_2\ddot{O}:^- + 2Na^+ + H_2$

相对定量酸碱强度由它们的离子化常数 K_a 和 K_b，或者由定义为如下的 pK_a 和 pK_b 值给出：

$$pK_a = -\log K_a \qquad pK_b = -\log K_b$$

酸或者碱越强，则其离子化常数就越大或者其 pK 值就越小。碱的强度可以通过它们相应的共轭酸来估计；同样，酸的强度可以通过它们相应的共轭碱来估计。最强的酸有最弱的共轭碱而最强的碱有最弱的共轭酸。它们遵循如下的关系：

$$K_w = (K_a)(K_b) = 10^{-14} \qquad pK_a + pK_b = pK_w = 14$$

这里 K_w 是水的离子积常数$=[H_3O^+][OH^-]$。

3.11　碱性(酸性)与结构

物质的碱性依赖于有未共享电子对的原子的反应性，这个原子就成为接受 H^+ 的碱性部位。碱性部位的电子密度越向外铺展(或者分散、离域)，则物质的碱性就越弱。

物质的酸性可由它的相应共轭碱的碱性决定。

离域规则

(1)对同一族元素的二元酸(H_nX)的碱，碱性部位 X 越大，则电荷就越向外铺展。比较碱性必须在它们具有相同电荷的条件下进行。

(2)对在同一个周期中并带有相同电荷的二元酸的碱来说，在碱性部位的未共享电子对越多，则电荷的离域程度就越大。

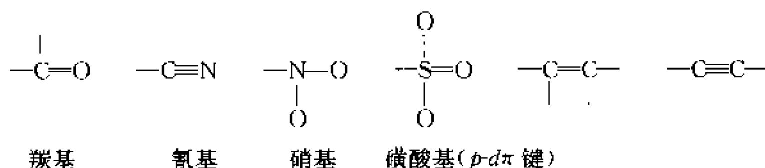
(3)未共享电子对所在轨道具有的 s 特性越大，则电子的电荷离域程度就越大。

(4)碱性部位和与其相邻的 π 系统(共振)之间的 p-p π 键延展使电子电荷更大程度离域。

(5)能够获得多于八隅体电子的相邻原子之间的 p-d π 键延展使电子电荷更大程度离域。

(6)通过诱导效应可以发生离域。**诱导效应**是由一个电负性原子通过 σ 键的链传递吸电子效应而引起的。电正性的基团是电子供体，能够在碱性部位定域更多的电子密度。

参考(4)和(5)，一些参与延展 π 键的常见 π 系统为



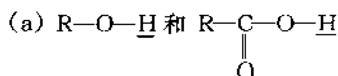
问题 3.27 比较下列各对物质的碱性:(a)RS^- 和 RO^-;(b) :NH_3(N 用了 sp^3 杂化轨道)和 :PH_3(P 用了 p 原子轨道形成三个键);(c)NH_2^- 和 OH^-。

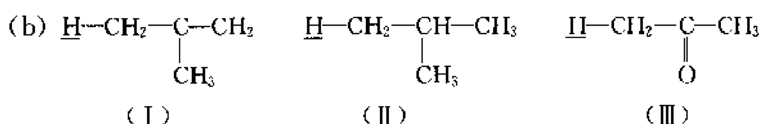
解 (a) S 和 O 在周期表中同一族内,但是 S 更大,它的电荷离域程度更大。因此,RS^- 是比 RO^- 更弱的碱,相应地 RSH 是比 ROH 更强的酸。

(b) 由于 :PH_3 中成键的电子对在 p 原子轨道中,所以未共享的电子对在一个 s 原子轨道中。而在 :NH_3 中,未共享电子对在 sp^3 杂化轨道中,因而,有未共享电子的 P 的轨道有更多的 s 特性,故 PH_3 是更弱的碱。在水中,PH_3 没有碱性。

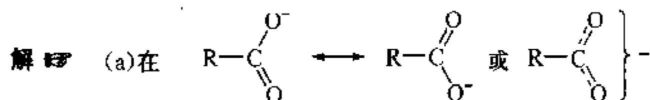
(c) :OH^- 比 :NH_2^- 有更多的未共享电子,它的电荷离域程度更高,因此它是更弱的碱。

问题 3.28 比较并且说明下列物质中划线 H 原子的酸性:



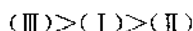


比较每一种情况下物质的共轭碱的稳定性。



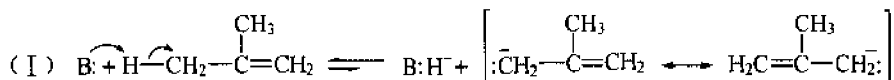
C 原子和 O 原子参与了延展 π 键以致于负电荷分配到每一个 O 原子,而在 RO^- 中负电荷定域在 O 原子上。因此 $RCOO^-$ 是比 RO^- 更弱的碱,相应地 RCOOH 是比 ROH 更强的酸。

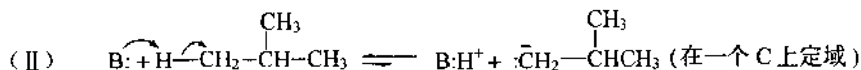
(b)碳负离子的稳定性和这些化合物的相对酸性为

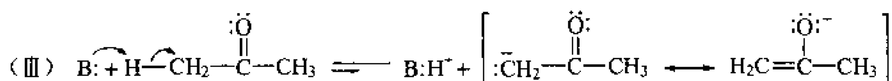


(Ⅲ)>(Ⅰ)>(Ⅱ)

(Ⅰ)和(Ⅲ)都有双键,而(Ⅱ)中没有。双键可以通过延展 π 键离域。在(Ⅲ)中的离域化更有效,因为电荷离域到了电负性更大的 O 原子上。







问题 3.29 解释下列含氮化合物的碱性下降顺序:$CH_3NH_2 > NH_3 > NF_3$。

解 F 原子的电负性最大,由于它的诱导效应使化合物 NF_3 可以从 N 原子上离域电子密度。NF_3 中的 N 原子比在 NH_3 中的 N 原子的电子密度更小,故 NF_3 是比 NH_3 更弱的碱。另一方面,CH_3 基团是供电子基,可以定域更多的电子密度到 CH_3NH_2 中的 N 原子上,使得 CH_3NH_2 是一个比 NH_3 更强的碱。

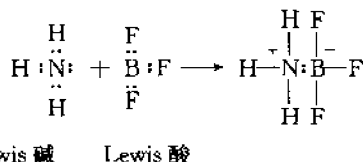
问题 3.30 解释下列物质的酸性下降顺序: $HC\equiv CH > H_2C=CH_2 > CH_3CH_3$。

解 我们对共轭碱中的活性部位 C 原子使用杂化轨道数规则。对 $HC\equiv C:^-$ 来说,其杂化轨道数为 2,其中的 C 原子使用了 sp 杂化轨道。对 $H_2C=\ddot{C}H^-$ 来说,其杂化轨道数为 3,其 C 原子使用了 sp^2 杂化轨道。对 $CH_3\ddot{C}H_2^-$ 来说,其杂化轨道数为 4,其 C 原子使用了 sp^3 杂化

轨道。由于C原子所使用的杂化轨道的 s 特性下降，故碱性上升而酸性下降。

3.12　Lewis 酸和碱

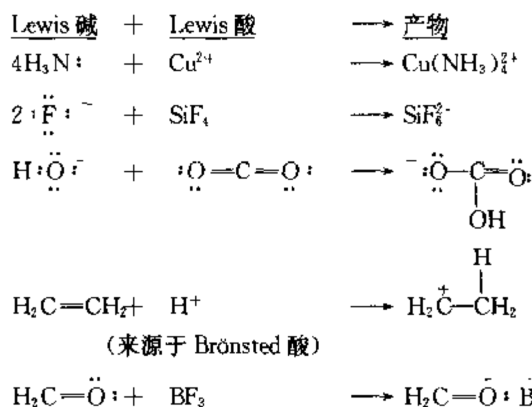
Lewis 酸(亲电性)分享由 **Lewis 碱(亲核性)**提供的一对电子，用于形成一个共价键(配位共价键)。在解释对质子有惰性(不能获得质子)的酸的酸性中，Lewis 酸碱概念特别有用，如对 BF_3。



Lewis 碱　　Lewis 酸

亲核试剂的三种类型在3.4节中已列出。

问题 3.31　Lewis 酸碱反应给出如下：



(a)根据以下类型将碱分类：(1)阴离子，(2)有未共享电子对的分子，(3)π键偶极的负端，(4)可获得的π电子。(b)根据以下类型将酸分类：(1)阳离子，(2)具有缺电子原子的物质，(3)具扩展八隅体原子的物质，(4)π键偶极的正端。

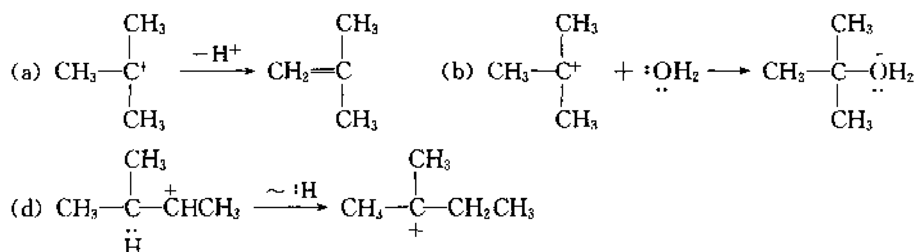
解　(a) (1)OH^-，F^-　(2) $:NH_3$，$H_2C{=}\ddot{O}$　(3) $H_2\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}:$　(4)$H_2C{=}CH_2$

(b) (1)Cu^{2+}，H^+　(2)BF_3　(3)SiF_4　(4) $:\overset{\delta-}{O}{=}\overset{\delta-}{C}{=}\overset{\delta-}{O}:$

补充问题

问题 3.32　下列碳正离子参与的反应哪些能够发生？若反应能够发生，请举出实例。(a)作为酸；(b)作为亲电试剂发生反应；(c)作为亲核试剂发生反应；(d)经历重排反应。

解　碳正离子经历的反应是(a)，(b)和(d)。



问题 3.33　作出在(a)$H_2C{=}CH^+$和(b)$H_2C{=}\ddot{C}H^-$中C原子所使用的杂化轨道的三维表示。

解　在(a)和(b)中，CH_2基团中的C原子都是用 sp^2 杂化轨道与两个H原子和另一个C原子形成σ键。在(a)中，带电荷的C原子使用了两个 sp 杂化轨道形成两个σ键：一个与H原子，一个与另一个C原子。一个 p 原子轨道与C原子形成π键，第二个没有杂化的 p 原子轨道没有电子，参见图3-5(a)。在(b)中，带电荷的C原子使用了三个 sp^2 杂化轨道：其中的两个与H原

子和C原子形成σ键，而第三个有未共享电子对，参见图3-5(b)。

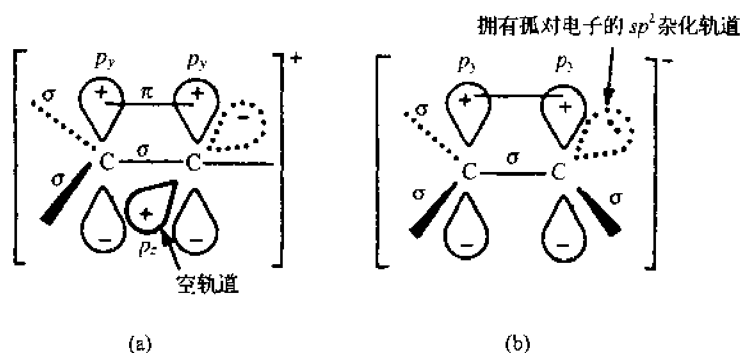
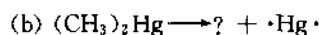


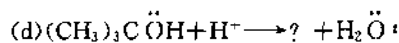
图3-5

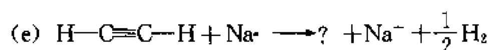
问题3.34 写出用"?"标出的含碳中间体的分子式，并且指明类型。

(a) $H_3C—\ddot{N}=\ddot{N}—CH_3 \longrightarrow ? + :N\equiv N:$

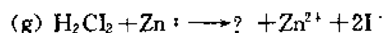

(b) $(CH_3)_2Hg \longrightarrow ? + \cdot Hg \cdot$

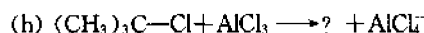
(c) $H_2\bar{C}—\overset{+}{N}\equiv N: \longrightarrow ? + N_2$


(d) $(CH_3)_3C\ddot{O}H + H^+ \longrightarrow ? + H_2\ddot{O}:$


(e) $H—C\equiv C—H + Na\cdot \longrightarrow ? + Na^+ + \frac{1}{2}H_2$

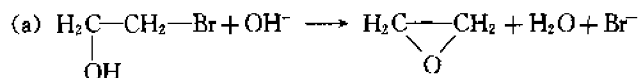
(f) $H_2C=CH_2 + D—Br \longrightarrow ? + Br^-$

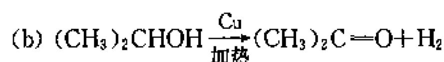

(g) $H_2CI_2 + Zn: \longrightarrow ? + Zn^{2+} + 2I^-$

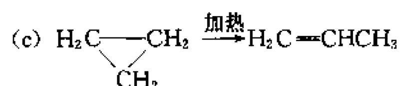

(h) $(CH_3)_3C—Cl + AlCl_3 \longrightarrow ? + AlCl_4^-$

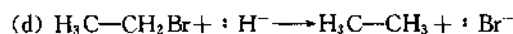
解 (a)和(b)为$H_3C\cdot$自由基。(c)和(g)为$H_2C:$卡宾。(d)和(h)为$(CH_3)_3C^+$碳正离子。(e)为$H—C\equiv C:^-$碳负离子。(f)为$H_2C^+—CH_2—D$碳正离子。

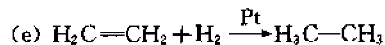
问题3.35 把下列反应分类。


(a) $H_2C(OH)—CH_2—Br + OH^- \longrightarrow H_2C—CH_2(\text{环氧，O}) + H_2O + Br^-$

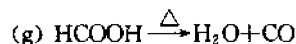

(b) $(CH_3)_2CHOH \xrightarrow[\text{加热}]{Cu} (CH_3)_2C=O + H_2$

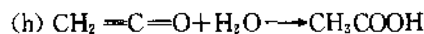

(c) $H_2C—CH_2(\text{环，}CH_2) \xrightarrow{\text{加热}} H_2C=CHCH_3$

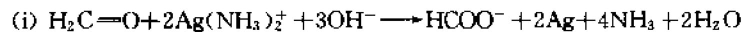

(d) $H_3C—CH_2Br + :H^- \longrightarrow H_3C—CH_3 + :Br^-$


(e) $H_2C=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} H_3C—CH_3$

(f) $C_6H_6 + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} C_6H_5NO_2 + H_2O$


(g) $HCOOH \xrightarrow{\triangle} H_2O + CO$


(h) $CH_2=C=O + H_2O \longrightarrow CH_3COOH$

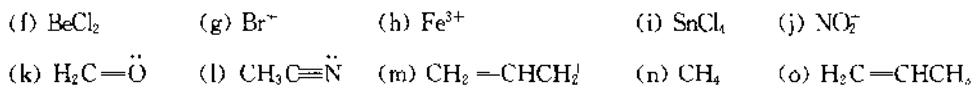

(i) $H_2C=O + 2Ag(NH_3)_2^+ + 3OH^- \longrightarrow HCOO^- + 2Ag + 4NH_3 + 2H_2O$

(j) $H_2C=O + HCN \longrightarrow H_2C(OH)CN$

解 (a)消除反应和分子内取代反应；断裂一个C—Br键而形成一个C—O键。(b)消除反应和氧化还原反应；醇被氧化成为酮。(c)重排反应。(d)取代反应和氧化还原反应；H_3CCH_2Br被还原。(e)加成反应和氧化还原反应；$H_2C=CH_2$被还原。(f)置换反应。(g)消除反应。(h)加成反应。(i)氧化还原反应。(j)加成反应。

问题3.36 下列物质属于哪一类：(1)亲核试剂，(2)亲电试剂，(3)既是亲核试剂又是亲电试剂，(4)既不是亲核试剂又不是亲电试剂？

(a) $:\ddot{Cl}:^-$　(b) $H_2\ddot{O}:$　(c) H^+　(d) $AlBr_3$　(e) $CH_3\ddot{O}H$

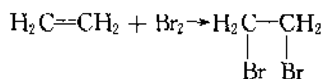


(f) $BeCl_2$　(g) Br^+　(h) Fe^{3+}　(i) $SnCl_4$　(j) NO_2^+

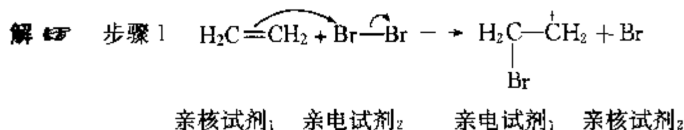
(k) $H_2C{=}\ddot{O}$　(l) $CH_3C{\equiv}\ddot{N}$　(m) $CH_2{=}CHCH_2^+$　(n) CH_4　(o) $H_2C{=}CHCH_3$

解 ☞　(1)：(a)，(b)，(e)，(o)。(2)：(c)，(d)，(f)，(g)，(h)，(i)，(j)，(m)。(3)：(k)和(l)(因为碳是亲电试剂；氧和氮是亲核试剂)。(4)：(n)。

问题 3.37　写出下列反应的两步反应机理，并标明亲核试剂和亲电试剂。

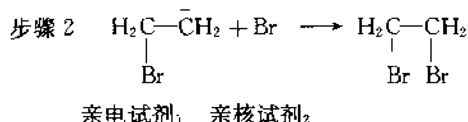


解 ☞　步骤 1



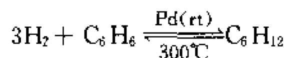
亲核试剂₁　亲电试剂₂　　亲电试剂₁　亲核试剂₂

步骤 2



亲电试剂₁　亲核试剂₂

问题 3.38　3mol H_2 和 1mol 苯(C_6H_6)的加成反应



在室温(rt)下发生；而逆消除反应在 300℃下进行。对加成反应，ΔH 和 ΔS 都是负值。根据热力学参数解释：(a)为什么 ΔS 为负值；(b)为什么在没有催化剂的情况下，加成反应在室温下不能进行？

解 ☞　(a) 负的 ΔH 值导致 ΔG 为负，但是负的 ΔS 值导致 ΔG 为正。在室温下，ΔH 值的影响超过 $T\Delta S$ 值的影响，因此 ΔG 为负。在更高的温度(300℃)下，$T\Delta S$ 值的影响超过 ΔH 值的影响，使得 ΔG 为正。ΔS 值为负值是因为 4 个分子变成了 1 个分子，因此减少了系统的混乱度。

(b) 由于加成反应的活化焓 $\Delta H^{\ddagger}$ 非常高，在没有催化剂的情况下，反应的速率极慢。

问题 3.39　反应 $CH_4 + I_2 \longrightarrow CH_3I + HI$，由于反应的平衡趋向于左边，所以该反应并不如所写出的方向发生反应。根据如下键的解离能解释原因。C—H，I—I，C—I 和 H—I 的解离能分别为 427，151，222 和 297kJ/mol。

解 ☞　键断裂吸收的能量为＋427kJ/mol(C—H)和＋151kJ/mol(I—I)，故总共吸收的能量为＋578kJ/mol。键形成放出的能量为－222kJ/mol(C—I)和－297kJ/mol(H—I)，故总共放出的能量为－519KJ/mol。净 ΔH 为

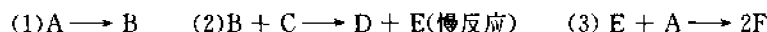
$$+578 - 519 = +59 \text{ kJ/mol}$$

因此总反应是吸热反应。因反应物和产物具有相似的结构，故参数 ΔS 的影响不重要。反应不能发生是因为 ΔH 和 ΔG 都是正的。

问题 3.40　在异构体乙醇(H_3CCH_2OH)和二甲醚(H_3COCH_3)中，哪一个的焓值更低？键解离能分别为 C—C 356kJ/mol，C—H 414kJ/mol，C—O 360kJ/mol 和 O—H 464kJ/mol。

解 ☞　C_2H_5OH 有 1 个 C—C 键(365kJ/mol)、5 个 C—H 键(5×414kJ/mol)、1 个 C—O 键(360kJ/mol)和 1 个 O—H 键(464kJ/mol)，得到总能量为 3250kJ/mol。CH_3OCH_3 有 6 个 C—H 键(6×414kJ/mol)和 2 个 C—O 键(2×360kJ/mol)，其总能量为 3204kJ/mol。C_2H_5OH 有更高的键能，因此形成时的焓就更低。要分解 C_2H_5OH 为它的组成元素就需要更多的能量。

问题 3.41　考虑如下反应步骤顺序：



(1)A ⟶ B　(2)B ＋ C ⟶ D ＋ E(慢反应)　(3) E ＋ A ⟶ 2F

(a)哪种物质是(i)反应物，(ii)产物和(iii)中间体？(b)写出最后的反应方程式。(c)指出反应每一步的反应分子数。(d)如果第二步是决定速率的反应步骤，写出速率表达式。(e)画出一个较合理的反应-焓图。

解 ☞　(a) (i)A，C；(ii)D，F；(iii)B，E。

(b) 2A ＋ C ⟶ D ＋ 2F(第 1，2 ，3 步相加)。

(c) (1)单分子反应,(2)双分子反应,(3)双分子反应。

(d) 速率 $= k[C][A]$,因为需要A来形成中间体B。

(e) 见图3-6。

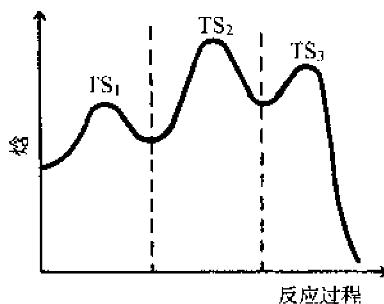


图3-6

问题3.42 在问题3.41中的一步次要反应为 $2E \longrightarrow G$。问G是什么物质?

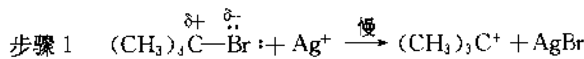
解☞ 一个副产物。

问题3.43 反应 $(CH_3)_3C—Br + CH_3COO^- + Ag^+ \longrightarrow CH_3COOC(CH_3)_3 + AgBr$ 的速率表达式为

$$速率 = k[(CH_3)_3C-Br][Ag^+]$$

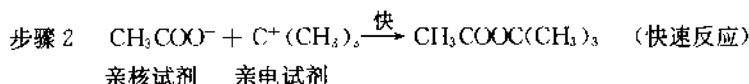
假设一个较合理的两步反应机理,并指明反应中的亲电试剂和亲核试剂。

解☞ 在决定反应速率的步骤中只涉及到 $(CH_3)_3C—Br$ 和 Ag^+。乙酸根离子 CH_3COO^- 就一定是在随着发生的快速反应步骤中参与反应。



步骤1　$(CH_3)_3\overset{\delta+}{C}—\overset{\delta-}{Br}: + Ag^+ \xrightarrow{慢} (CH_3)_3C^+ + AgBr$

亲核试剂活性部位　亲电试剂



步骤2　$CH_3COO^- + C^+(CH_3)_3 \xrightarrow{快} CH_3COOC(CH_3)_3$　(快速反应)

亲核试剂　亲电试剂

问题3.44 写出下列物质的共轭酸:(a) CH_3NH_2,(b) CH_3O^-,(c) CH_3OH,(d) $:H^-$,(e) $:CH_3^-$,(f) $H_2C=CH_2$。

解☞ (a) $CH_3NH_3^+$,(b) CH_3OH,(c) $CH_3OH_2^+$,(d) H_2,(e) CH_4,(f) $H_3CCH_2^+$。

问题3.45 在问题3.44中,哪些物质有共轭碱?如果有,请写出。

解☞ (a) $CH_3\ddot{N}H^-$,(b) $:CH_2O^{2-}$,(c) CH_3O^-,(d)无,(e) $H_2\ddot{C}:^{2-}$,(f) $H_2C=\ddot{C}H^-$。在(b)和(e)中的碱生成极其困难。从实际上来说,CH_3O^- 和 $H_3C:^-$ 没有共轭碱。

问题3.46 下列物质是两性物质吗?(a) H_2O,(b) NH_3,(c) NH_4^+,(d) Cl^-,(e) HCO_3^-,(f) HF。

解☞ (a)是,可生成 H_3O^+ 和 OH^-。(b)是,可生成 NH_4^+ 和 H_2N^-,(c)不是,不能接受 H^+。(d)不是,不能提供 H^+。(e)是,可生成 H_2CO_3 ($CO_2 + H_2O$)和 CO_3^{2-}。(f)是,可生成 H_2F^+ 和 F^-。

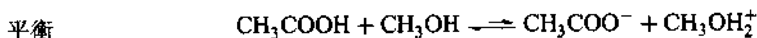
问题3.47 解释乙酸(CH_3COOH)在水中的酸性比在甲醇(CH_3OH)中更强的事实。

解☞ 平衡

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

比

平衡



$$CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COO^- + CH_3OH_2^+$$

更趋向于向右移动。如果 CH_3OH 是比 H_2O 更弱的碱,那么就会导致这种差异。但是,也可能不是这种情形。最主要的差别来源于离子的溶剂化。水比醇更能使离子溶剂化,因此平衡就更能够向右移动以形成被水溶剂化的离子。

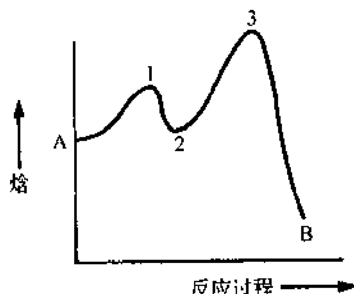


图3-7

问题3.48 参考反应 $A \longrightarrow B$ 的焓图(图3-7),(a)状态1,2,3分别代表什么?(b)反应是放热还是吸热?(c)反应步骤 $A \longrightarrow 2$ 和 $2 \longrightarrow B$ 中,哪一步是决定反应速率的步骤?(d)物质2能从混合物中分离出来吗?(e)整个反应 $A \longrightarrow B$ 的活化焓是用什么来表示的?(f)反应步骤 $A \longrightarrow 2$ 是否可逆?

解☞ (a) 状态1和3是过渡态;状态2是中间体。

(b) 由于反应的最终产物B比反应物A有更低的能量,故反应是放热反应。

(c) 决定速率的反应步骤是活化焓更高的反应，2 ⟶ B。

(d) 可以。中间体 2 到达过渡态 3 的活化焓太高以至于 2 足够稳定而能够被分离出来。

(e) 活化焓 $\Delta H^{\ddagger}$ 是由在反应剂 A 和更高过渡态 3 之间焓值差来表示的。

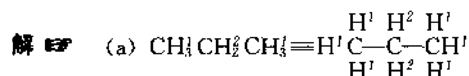
(f) 2 ⟶ A 的活化焓比 2 ⟶ B 的活化焓更低；因此，2 转化为 A 比 2 转化为 B 更容易。反应步骤 A ⟶ 2 是快速反应并且是可逆的。

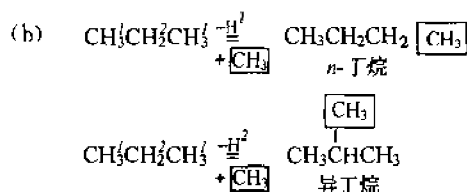
第4章 烷 烃

4.1 定义

烷烃是开链(非环状)的碳氢化合物,其同系列化合物的通式为 C_nH_{2n+2},这里的 n 为整数。这些化合物中只有单键,因而说它们是饱和的。

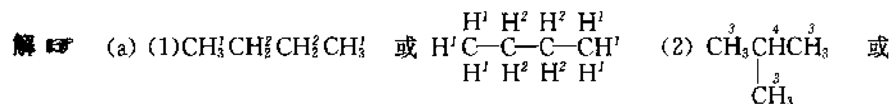
问题4.1 (a)使用上标 *1*,*2*,*3* 等来标明丙烷分子($CH_3CH_2CH_3$)中不同种类的等效 H 原子。(b)用甲基 CH_3—取代一个不同种类的 H 原子。(c)丁烷(C_4H_{10})存在多少种同分异构体?

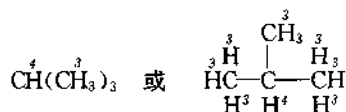
解 

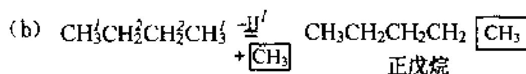


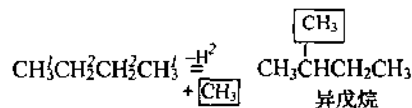
(c)两个:正丁烷和异丁烷。

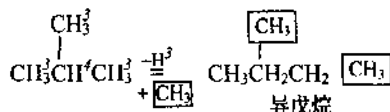
问题4.2 (a)使用上标 *1*,*2*,*3*,*4* 等来标明(1)正丁烷和(2)异丁烷中不同种类的等效 H 原子。(b)在这两种丁烷中,分别用甲基 CH_3—取代一个不同种类的 H 原子。(c)给出戊烷(C_5H_{12})的同分异构体的数目。

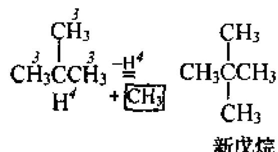
解 











(c)三个:正戊烷,异戊烷,新戊烷。

σ 键的 C 原子能够绕着 C—C 键旋转,因此以单键相连的 C 原子链能够排成任何锯齿形的形状(**构象**)。4 个串联 C 原子的两种这样的排列如图 4-1 所示。由于这些构象不能被单独分离出来,因此它们不是异构体。

乙烷的两个极端构象称作重叠式[图 4-2(a)]和交叉式[图 4-2(b)],用"楔形"图和纽曼

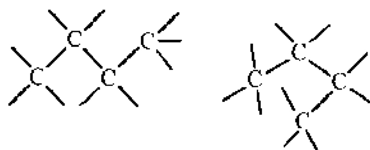


图 4-1

投影式表示。在纽曼投影式中，我们是沿着 C—C 键来看的，以至于后面的 C 原子被前面的 C 原子所挡住。圆圈用于帮助区别连在前面 C 原子（与圆的中心相连）上的键和连在后面 C 原子（与圆的周边相连）上的键。在重叠构象中，为了直观可见，连在后面 C 原子上的键与它们实际的重叠位置有一定的偏离。在所给出的前面 C 原子上的 C—H 键和离它最近的连在后面 C 原子上的 C—H 键间的夹角称作二面（扭转）角（θ）。在重叠式和交叉式构象中，最近的一对 C—H 键间的夹角 θ 的值分别为 0° 和 60°。所有中间构象称作邻位交叉式；它们的 θ 值分布在 0°～60°之间（见图 4-2）。

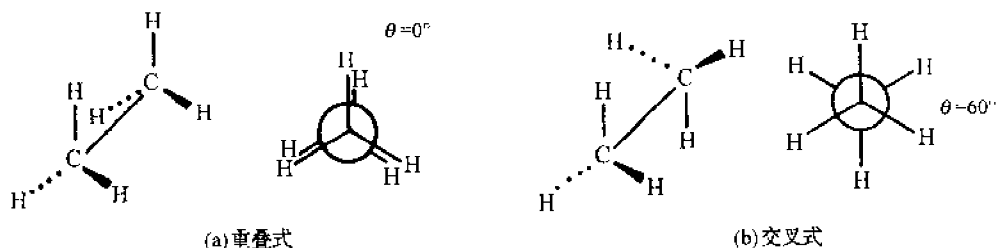


图 4-2

图 4-3 描绘出了乙烷中的一个 CH_3 旋转 360°过程中构象的能量变化过程。

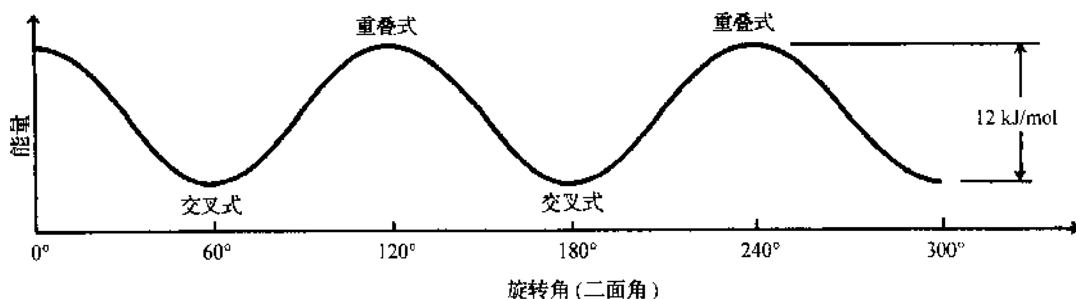


图 4-3

问题 4.3　(a)乙烷仅有交叉构象和重叠式构象吗？(b)指出在室温下，乙烷分子的优势构象。(c)当温度升高，构象有何改变？(d)以乙烷为例，其 C—C σ 键的旋转是真正的"自由"旋转吗？

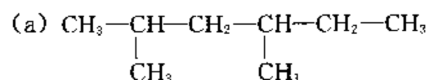
解 ☞　(a) 不是。能量在交叉式和重叠式构象之间的构象有无数个。为了简便，我们只关心有最低能量和最高能量的构象。

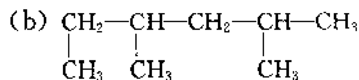
(b) 交叉式构象能量最低，因此为优势构象。

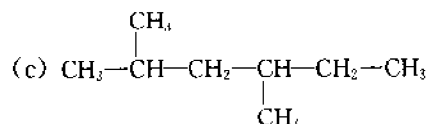
(c) 重叠式构象所占比例增加。

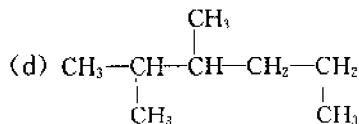
(d) 从一个交叉式构象转变为另一个交叉式构象，必须要越过一个重叠式构象的 12kJ/mol 的能垒（活化焓）。因此，在乙烷中其 C—C σ 键的旋转是受限制的而不是"自由"的。

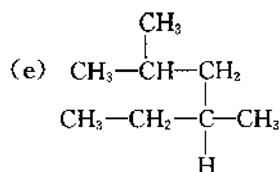
问题 4.4　下列结构式代表了多少种不同的化合物？

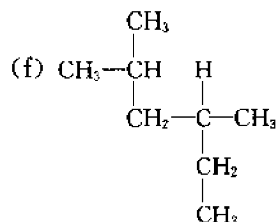
(a) 

(b) 

(c) 

(d) 

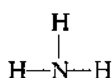




解 ☞ 两种。(a),(b),(c),(e)和(f)是同一种化合物的构象。当最长的碳链写成直线形时(这个题目中最长碳链碳的个数为6),就会变得很清楚。(d)代表一种不同的化合物。

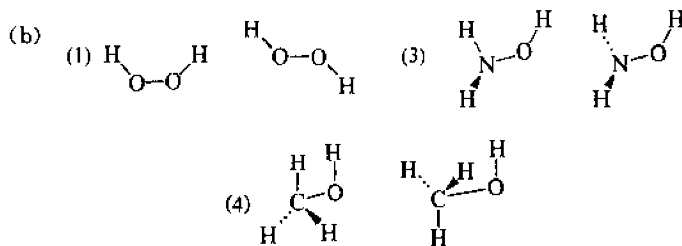
问题 4.5 (a)下列化合物中,哪些能够以不同的构象存在?(1)过氧化氢 HOOH;(2)氨 NH_3;(3)羟胺 H_2NOH;(4)甲醇 CH_3OH。(b)为(a)中有构象的每一种化合物写出两个结构式。

解 ☞ (a)一个化合物要能以不同的构象存在,就必须有至少3个成链的单键序列,并且没有 π 键。化合物(1),(3)和(4)就有这样的序列。而在(2)中,



这三个单键不是成链的。

(b)



为每一种化合物所画的第一个构象为重叠式构象;第二个为交叉式构象。

问题 4.6 请解释为什么乙烷通过计算得到的熵值比通过实验所得到的熵值大得多。

解 ☞ 计算值是由于错误地假定构象无限制地自由旋转,以至于所有的构象出现的概率相等。而由于乙烷的大多数分子都为交叉式构象,结构上的混乱度比所计算的要小,因此实验观察得到的熵值就小。这种差异导致了有不同能量的构象概念。

图4-4给出了正丁烷的极端构象。两个重叠的构象Ⅰ和Ⅱ是最不稳定的。其中完全重叠的结构Ⅰ有2个重叠的 CH_3,因此比结构Ⅱ中 CH_3 和 H 重叠的能量更高。由于其他3个

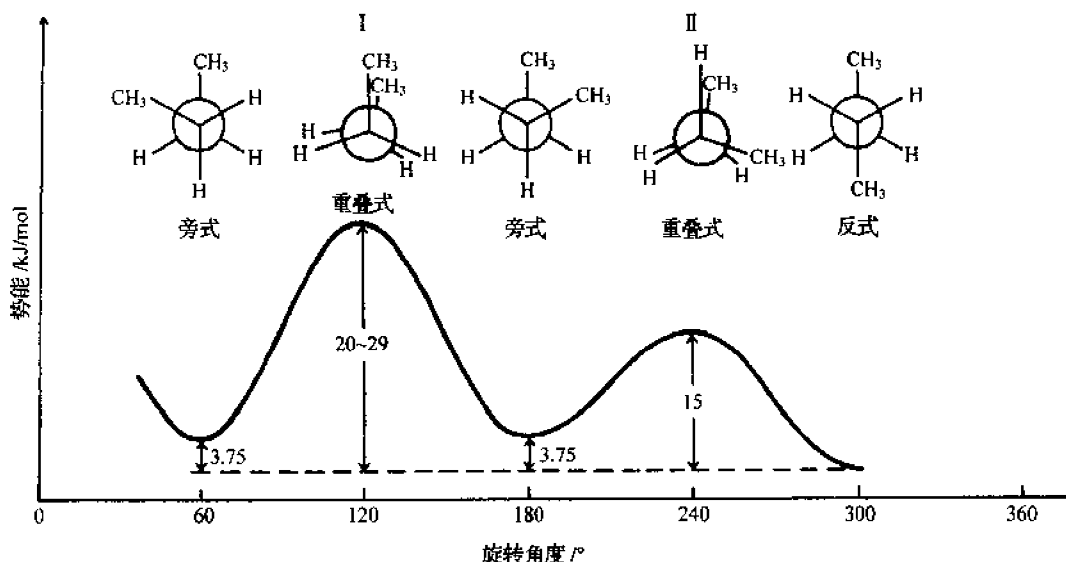


图4-4

构象式是交叉式构象，它们的能量最低，是丁烷的稳定构象（**构象异构体**）。在反式构象异构体中，甲基 CH_3 相互离得最远，能量最低，是最稳定的，因此它组成的丁烷分子数量最多。在两个能量较高、交叉式的旁式构象异构体中，CH_3 比它们在反式构象异构体中离得更近。

问题 4.7　说出两个能解释通过高能量重叠构象时旋转受阻的因素。

解 ☞　扭应变是由成键电子对之间的相互排斥而产生的，由于在重叠式中电子距离更近，因此重叠式中的扭应变更大。空间张力是由成键原子或者原子团的相互邻近和庞大体积所产生的。这种张力在重叠式中更大，因为这些基团距离更近。原子或者原子团越大，则空间张力就越大。

问题 4.8　重叠式和交叉式构象的相对数量是如何依赖于它们之间的能量差的？

解 ☞　能量差异越大，则交叉式构象异构体超出重叠式构象异构体的数量就越多。

问题 4.9　作出(a)2,3-二甲基丁烷，(b)2-甲基丁烷构象的势能-旋转角图示。指明引起能量差异的因素。

解 ☞　从有一对反式 CH_3 的构象异构体开始，写出由绕着中心键连续旋转 60°所得到的构象。

(a) 如图 4-5(a)所示，结构Ⅳ中每一对 CH_3 都重叠，能量最高。结构Ⅱ和Ⅵ有较高的能量，它们只有一对 CH_3 重叠。能量低的稳定构体是结构Ⅰ，Ⅲ和Ⅴ。结构Ⅰ有两对反式 CH_3，因此能量最低。结构Ⅲ和Ⅴ有一对反式 CH_3 和一对旁式 CH_3。

(b) 如图 4-5(b)所示，按能量递减顺序的构象为：

1. Ⅸ和Ⅺ；有重叠的 CH_3。
2. ⅩⅢ；CH_3 和 H 重叠。
3. Ⅹ；CH_3 都为旁式。
4. Ⅷ和Ⅻ；有一对反式 CH_3。

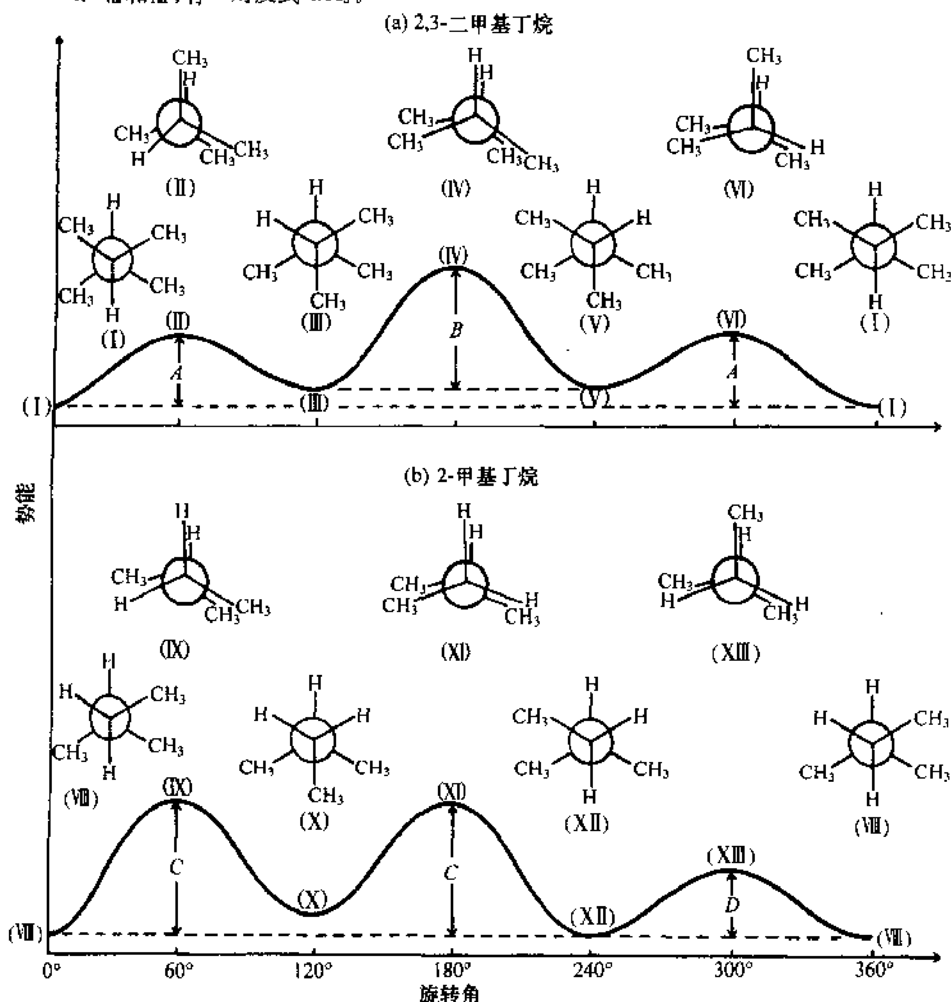
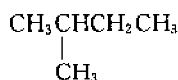


图 4-5

4.2 烷烃的命名

在 n-丁烷中，字母 n（一般情况下）表明了一条没有支链的 C 原子链。前缀异-（i-）表明从端点开始的第二个 C 原子上有一个 CH_3 支链。例如，异戊烷为



烷基，如甲基（CH_3）和乙基（CH_3CH_2），是由相应的烷烃脱去一个 H 原子而得到的。

在基团前面的前缀仲-和叔-指明这个 H 原子是分别从仲 C 或者叔 C 原子上离去的。仲 C 原子与另外 2 个 C 原子成键，叔 C 原子与另外 3 个 C 原子成键，而伯 C 原子则跟 3 个 H 原子或者 2 个 H 原子与 1 个 C 原子成键。

连接在这些类型 C 原子上的 H 原子分别称作伯、仲、叔 H 原子（1°，2°和 3°H）。一个季 C 原子与另外 4 个 C 原子成键。

字母 R 经常用来代表任意的烷基。

问题 4.10 命名下列来源于（a）丙烷，（b）n-丁烷，（c）异丁烷的烷基。

解 (a) $CH_3CH_2CH_2$— 正丙基（n-Pr）； $CH_3\overset{|}{C}HCH_3$ 异丙基（i-Pr）。

(b) $CH_3CH_2CH_2CH_2$— 正丁基（n-Bu）； $CH_3\overset{|}{C}HCH_2CH_3$ 仲丁基（s-Bu）。

(c) CH_3—$\underset{CH_3}{CH}CH_2$— 异丁基（i-Bu）； $CH_3\overset{|}{\underset{CH_3}{C}}CH_3$ 叔丁基（t-Bu）。

问题 4.11 使用数字 *1*，*2*，*3* 和 *4* 来分别标记 $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH(CH_3)_2$ 中的 1°，2°，3°和 4°C 原子。使用字母 a，b，c 等来标记 1°和 2°C 原子的不同种类。

解

问题 4.12 用 IUPAC 法命名问题 4.2 中所得的戊烷的异构体。

解 (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 戊烷（IUPAC 命名时不用 n）

(b) 在

$$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{\underset{}{C}}H(CH_3)\overset{3}{C}H_2\overset{4}{C}H_3$$

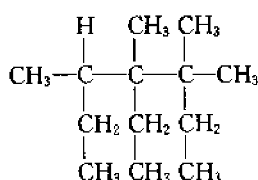
中，最长的 C 链有 *4* 个 C 原子，因此其 IUPAC 名为一个取代的丁烷。如上所示给 C 原子编号以便支链 CH_3 位于具有最小编号的 C 原子上，本题为 C^2。故命名为 *2*-甲基丁烷。注意要把数与字母用连字号分开，汉字写在一起。

(c) 在

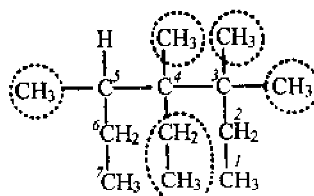
$$CH_3—\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$$

中，最长的 C 链有 *3* 个 C 原子，母体为丙烷。其 IUPAC 名为 *2*，*2*-二甲基丙烷。注意使用前缀"二"来表明有两个 CH_3 支链，而数字 *2* 的重复用来表明两个 CH_3 都在 C^2 上。用逗号分开数字，用连字号分开数字和汉字。

问题 4.13 用 IUPAC 法命名图 4-6(a)中的化合物：



(a)



(b)

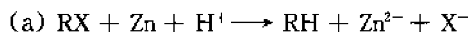
图 4-6

解 ☞　最长的C链有7个C原子[参见图4-6(b)]，因此该化合物命名为庚烷。注意，在所写出的分子中，最长的C链是弯曲的而不是直线形的。用圈标明支链甲基，并给长链C原子标上数目，以便让带有最多支链基团的C原子的编号最小。该化合物名称为3,3,4,5-四甲基-4-乙基庚烷。

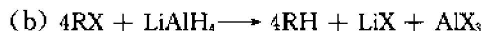
4.3　烷烃的制备

碳骨架不变的反应

1. 烷基卤的还原(RX,X=Cl,Br或者I)(用氢取代卤素)

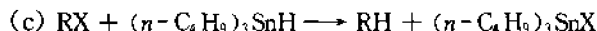


(a) $RX + Zn + H^+ \longrightarrow RH + Zn^{2+} + X^-$



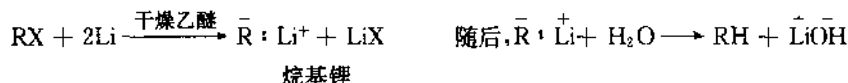
(b) $4RX + LiAlH_4 \longrightarrow 4RH + LiX + AlX_3$

或者：$RX + H{:}^- \longrightarrow RH + X^-$ ($H{:}^-$来源于$LiAlH_4$)



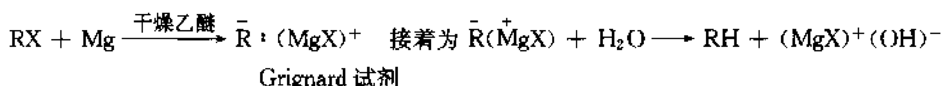
(c) $RX + (n\text{-}C_4H_9)_3SnH \longrightarrow RH + (n\text{-}C_4H_9)_3SnX$

(d) 通过与有机金属化合物(Grignard试剂)的反应。烷基卤与金属Mg或者Li在干燥乙醚中发生反应可得到带有碱性碳负离子部位的有机金属化合物。



$RX + 2Li \xrightarrow{\text{干燥乙醚}} \bar{R}{:}Li^+ + LiX$　　随后，$\bar{R}{:}\overset{+}{Li} + H_2O \longrightarrow RH + \overset{+}{Li}\overset{-}{O}H$

烷基锂

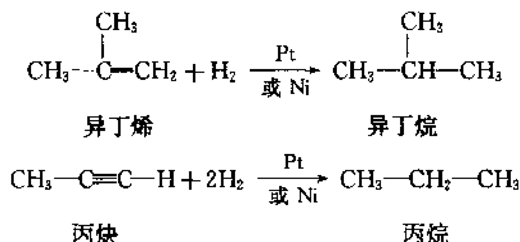


$RX + Mg \xrightarrow{\text{干燥乙醚}} \bar{R}{:}(MgX)^+$　接着为 $\bar{R}(\overset{+}{Mg}X) + H_2O \longrightarrow RH + (MgX)^+(OH)^-$

Grignard试剂

最后的结果是H原子取代X原子。

2. 烯烃 >C=C< 或者炔烃—C≡C—的氢化



$CH_3-C(CH_3)=CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{或 Ni}]{Pt} CH_3-CH(CH_3)-CH_3$

异丁烯　　异丁烷

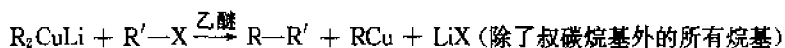
$CH_3-C\equiv C-H + 2H_2 \xrightarrow[\text{或 Ni}]{Pt} CH_3-CH_2-CH_3$

丙炔　　丙烷

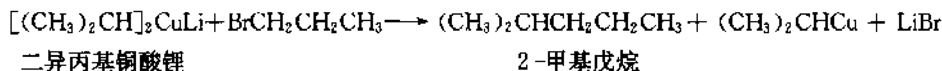
碳原子数增加的反应

通过两分子RX或者RX和R′X的非直接反应，两个烷基可以偶联起来分别得到R—R或者R—R′。常采用的方法是**Corey-House合成**，它使用了有机金属化合物二烷基铜锂(R_2CuLi)作为中间体。

$2R-Li + CuI \xrightarrow{\text{乙醚}} R_2CuLi + LiI$ (多数烷基都可能)



$R_2CuLi + R'-X \xrightarrow{\text{乙醚}} R-R' + RCu + LiX$ (除了叔碳烷基外的所有烷基)



$[(CH_3)_2CH]_2CuLi + BrCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3 + (CH_3)_2CHCu + LiBr$

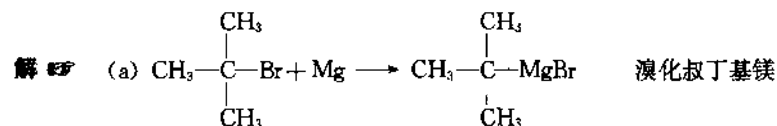
二异丙基铜酸锂　　2-甲基戊烷

问题4.14　写出下列反应方程式以说明反应所得产物：

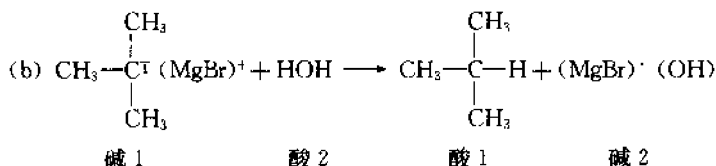
(a) 2-溴-2-甲基丙烷 + 镁(在干燥乙醚中)；

(b) (a)中的产物 + H_2O；

(c) (a)中的产物 + D_2O



解 ☞　(a) $CH_3-C(CH_3)_2-Br + Mg \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-MgBr$　溴化叔丁基镁

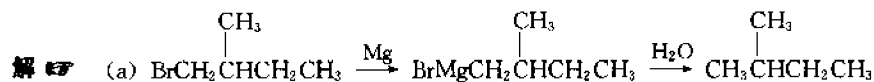


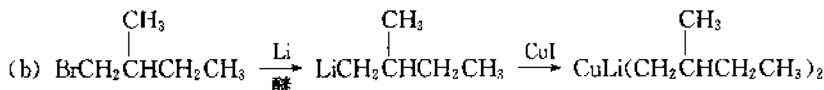
碱1　　酸2　　酸1　　碱2

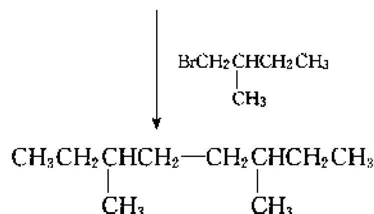
(c) 叔丁基碳负离子接受一个氘正离子形成2-甲基-2-氘丙烷，$(CH_3)_3CD$。

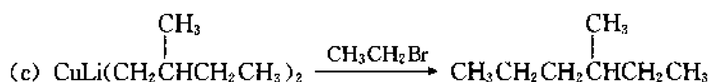
问题4.15 用1-溴-2-甲基丁烷和其他需要的一碳或者二碳化合物，高收率合成下列产物：(a)2-甲基丁烷 (b)3,6-二甲基辛烷 (c)3-甲基己烷

解☞



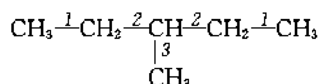






问题4.16 采用不同的RX和R'X结合来合成3-甲基戊烷。哪一种合成方法为"最佳"？

解☞ 从结构式



我们可以看出，分子中有3种不同的C—C键，分别标记为 *1*，*2*，*3*。故不同的结合为：对键 *1*，由 CH_3X 和 $XCH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ 结合；对键 *2*，由 CH_3CH_2X 和 $XCH(CH_3)CH_2CH_3$ 结合；对键 *3*，由 CH_3X 和 $XCH(CH_2CH_3)_2$ 结合。所选择的方法应利用最简单、最廉价的卤代烷。基于这个原因，键 *2* 是卤代烷分子偶联所形成的键。

4.4 烷烃的化学性质

除了在剧烈条件下，烷烃一般不参与反应。

1. 高温裂化反应[在缺 O_2 条件下加热(Δ)；用于制备汽油]

$$\text{烷烃} \longrightarrow \text{短链碳氢化合物的混合物}$$

2. 燃烧反应

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{600℃} CO_2 + 2H_2O \qquad \text{燃烧焓 } \Delta H = -809.2\text{kJ/mol}$$

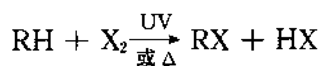
问题4.17 (a)为什么烷烃不活泼？(b)为什么在烷烃高温热解过程中，断裂的是C—C键而不是C—H键？(c)虽然烷烃的燃烧是一个强烈的放热反应过程，但是这个反应并不在室温下发生。请解释。

解☞ (a) 分子中的反应活性部位通常有一对或者两对未共享电子、一个极性键、一个缺电子原子或者有一个可扩张的八隅体的原子，而烷烃没有这些，所以不活泼。

(b) C—C键的能量($\Delta H = +347$kJ/mol)比C—H键的能量($\Delta H = +414$kJ/mol)低。

(c) 由于反应的 $\Delta H^{‡}$ 非常高，所以在室温下该反应非常慢。

3. 卤化反应



$$RH + X_2 \xrightarrow[\text{或}\Delta]{UV} RX + HX$$

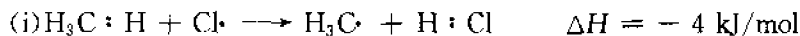
（X_2 的反应活性顺序：$F_2 > Cl_2 > Br_2$；I_2 不反应；F_2 破坏分子）

烷烃的氯化(和溴化)是一个自由基链反应，如甲烷的氯化反应机制如下：

链引发反应

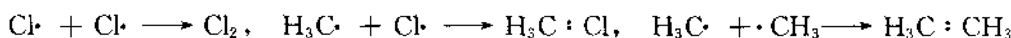
所需的解离焓来源于作为热源的紫外(uv)光。

链增长反应

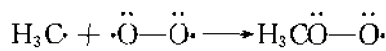


这两步链增长反应相加，即可得到总反应

在链增长反应中，同样的自由基中间体生成又被消耗，如这个反应中的 Cl· 和 H_3C· 。链终止反应只在很少的情况下发生，即当两个自由基中间体结合形成共价键：



抑制剂通过与自由基中间体发生反应阻止链增长反应发生，例如



这里的抑制剂 O_2 必须在氯化反应发生之前除去。

在更复杂的烷烃中，不同种类的 H 原子的离去就会得到不同的异构化产物。产物中各种异构体的相对产率由以下三个因素决定。

(1)**概率因素**。这个因素是基于分子中不同种类的 H 原子数目来说的。例如在 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 中，有 6 个等价的 1°H 原子和 4 个 2°H 原子。因此 1°H 原子离去的概率为 6 比 4，或者 3 比 2。

(2)**H 原子的反应活性**。H 原子的反应活性顺序为 3°>2°>1°。

(3)**X 原子的反应活性**。反应活性越高的 Cl· ，其反应的选择性就越低，越容易受到概率因素的影响。反应活性越低的 Br· ，其反应的选择性就越高，越不容易受到概率因素的影响。由**反应活性-选择性规律**总结得到：如果进攻的物质反应活性越高，那么该物质的反应选择性就越低，最后各异构体的产率与用概率因素预测的值越相近。

问题 4.18 (a)列出由(i)$CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和(ii)$(CH_3)_2CHCH_3$ 得到的一溴取代物。(b)判断每种情况下组成占主要数量的异构体。溴取代的 H 原子的反应活性顺序为

$$3°(1600) > 2°(82) > 1°(1)$$

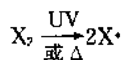
解 ☞ (a) 分子中有两种 H 原子，因而每一种化合物都可能有两种异构体：(i) $CH_3CH_2CH_2CH_2Br$ 和 $CH_3CHBrCH_2CH_3$；(ii)$(CH_3)_2CHCH_2Br$ 和$(CH_3)_2CBrCH_3$。

(b) 一般来说，在决定溴代产物的产率中，反应活性不同的影响可以完全掩盖概率因素的影响。(i)$CH_3CHBrCH_2CH_3$ 是通过取代 2°H 原子形成的；(ii)$(CH_3)_2CBrCH_3$ 是通过取代 3°H 原子形成的，故它们为主要组成。

问题 4.19 使用 X_2 的键解离能，

X_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
ΔH/kJ/mol	+155	+243	+193	+151

来说明烷烃卤化的链引发反应：



不是决定反应速率的步骤。

解 ☞ 反应的活化焓 $\Delta H^{\ddagger}$(3.8 节)与反应的焓变 ΔH 很少有关。但是在这个反应中，反应的 $\Delta H^{\ddagger}$ 和 ΔH 完全相同。在这种简单的均裂反应中，形成自由基的焓变与过渡态形成的焓变相同。仅基于此原因，碘的 $\Delta H^{\ddagger}$ 和 ΔH 最小，反应应该最快。同样地，氯的 $\Delta H^{\ddagger}$ 和 ΔH 最大，

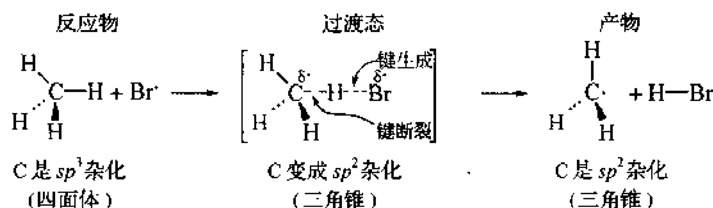
反应应该最慢。但是实际反应速率的大小顺序为

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

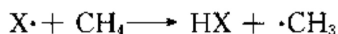
因此，链引发反应不是决定速率的反应步骤；反应的速率由第一步链增长反应即H原子离去反应决定。

问题 4.20 画出反应 $Br\cdot + CH_4 \longrightarrow HBr + \cdot CH_3$ 中的反应物、过渡态和反应的产物。

解 ☞ 在过渡态，Br失去自由基性而与此同时，C变成自由基；两个原子都有部分的自由基性，图中用δ·标明，C原子经历了如图中所标明的杂化轨道的变化。



问题 4.21 与氯化一样，甲烷的溴化也是放热反应，但是在同样的条件下，溴化进行的速率更慢。试根据影响速率的因素解释原因。假定速率控制的反应步骤为



$$X\cdot + CH_4 \longrightarrow HX + \cdot CH_3$$

解 ☞ 假定 CH_4 和 $Cl\cdot$ 与 CH_4 和 $Br\cdot$ 的浓度相同，分子的碰撞频率应该一样。由于两个反应的相似性，故每一个反应的 $\Delta S^{\ddagger}$ 基本上一样。因此二者反应的不同应该是由 $\Delta H^{\ddagger}$ 不同所引起的，$Cl\cdot$ 的 $\Delta H^{\ddagger}$(17kJ/mol)比 $Br\cdot$ 的 $\Delta H^{\ddagger}$(75kJ/mol)要小。

问题 4.22 2-甲基丁烷有如下所标记的1°，2°和3°H原子：

$$(\overset{1°}{CH_3})_2\overset{3°}{C}H\overset{2°}{C}H_2\overset{1°}{C}H_3$$

(a)使用焓-反应进程图来说明被 $Cl\cdot$ 所取代的H原子的离去过程。(b)总结(i)过渡态的稳定性，(ii)$\Delta H^{\ddagger}$ 值，(iii)烷基自由基的稳定性和(iv)H原子的离去速率之间的相关关系。

解 ☞ (a) 参见图4-7。

(b) (i)3°> 2°> 1°，因为过渡态 $TS_{1°}$ 的活化焓最大，而过渡态 $TS_{3°}$ 的活化焓最小。(ii)$\Delta H^{\ddagger}_{3°} < \Delta H^{\ddagger}_{2°} < \Delta H^{\ddagger}_{1°}$。(iii)3°> 2°> 1°。(iv)3°> 2°> 1°。

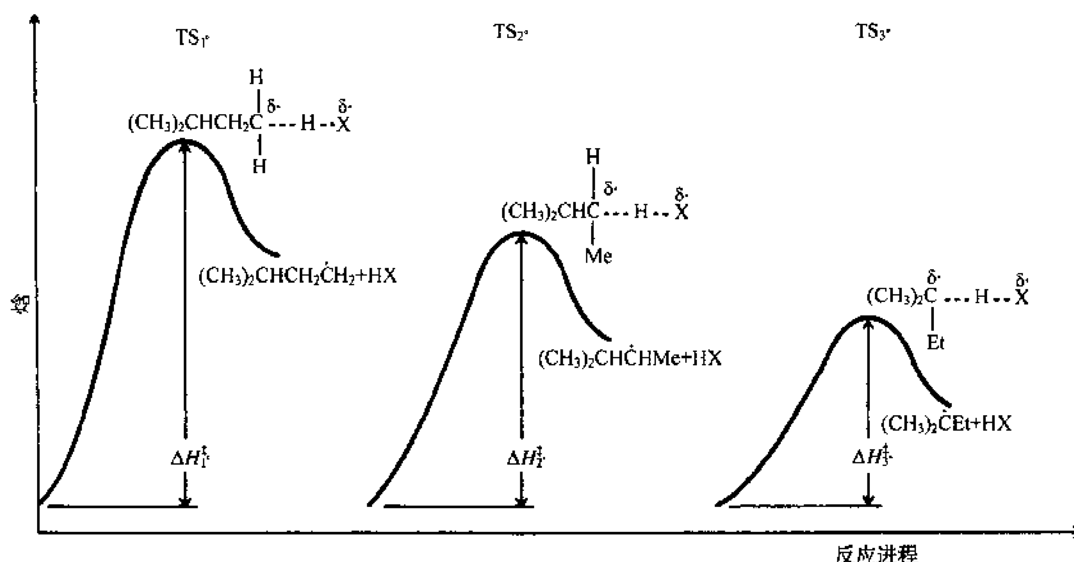


图4-7

问题 4.23 列出并比较在氯化和溴化过程中，能够说明1°，2°，3°H原子不同反应活性的过渡态性质的不同点。

解 ☞　这些不同点可以归结如下：

	氯化	溴化
1. 过渡态形成的时间	形成时间短	形成时间长
2. 断裂的 C—H 键数目	少，$H_3C\cdots H\cdots Cl$	多，$H_3C\cdots H\cdots Br$
3. 碳原子的自由基性(δ·)	少	多
4. 过渡态易于发生反应的方向	反应物	产物

从以上比较可以看出，溴化过程的更大选择性可归于碳原子的更多自由基性。由于具有更多的自由基性，在 1°，2°，3°自由基之间稳定性的差别变得更为重要，而 H 原子的反应活性（3°>2°>1°）也变得更明显。

4. 异构化反应

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightleftharpoons{AlCl_3,HCl} CH_3—\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}—CH_3$$

4.5　烷烃化学小结

制备　　　　性质

1. 保持 C 骨架不变

(a) H 直接取代 X

$CH_3CH_2CH_2CH_2X$ 或 $CH_3CH_2CHXCH_3$ $\xrightarrow{Zn/H^+ \text{或} LiAlH_4 \text{或} (n\text{-}Bu)_3SnH}$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$

(b) 源于有机金属化合物

(M=Li,MgX)

$CH_3CH_2CH_2CH_2M$* 或 $CH_3CH_2CHMCH_3$ $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 丁烷

(c) 烯烃氢化**

$CH_3CH_2CH=CH_2$ 或 $CH_3CH=CHCH_3$ $\xrightarrow{H_2/Pd}$ $CH_3CH_2CH_2CH_3$

2. RX 偶合

(a) 与铜化物（Corey-House 反应）

$CH_3CH_2X \xrightarrow[2.CuI]{1.Li} (CH_3CH_2)_2CuLi + C_2H_5X$ → $CH_3CH_2CH_2CH_3$

(b) 与 Na 反应（Wurtz 反应）——产率低

$2CH_3CH_2X \xrightarrow{Na} CH_3CH_2CH_2CH_3$

性质：

1. 热裂脱氢反应（加热，氧化铬-氧化铝）

$H_2C=CH—CH=CH_2 + 2H_2$

2. 燃烧反应

$+O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

3. 卤代反应 (X=Cl, Br)

$+X_2 \xrightarrow{h\nu} CH_3CH_2CHXCH_3$（主要）$+CH_3CH_2CH_2CH_2X$

4. 异构化反应（$AlCl_3$，干燥 HCl）

$(CH_3)_3CH$

*从 RX 与 Li 或者 Mg 反应得到

**也从相应的炔得到

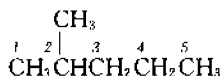
补充问题

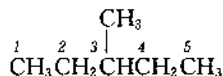
问题 4.24　不参考任何已知数据，对己烷异构体的沸点，按数字(1)表示最低，数字(3)表示最高的顺序排列出来：2,2-二甲基丁烷，3-甲基戊烷及正己烷。

解 ☞　己烷有最长的碳链，分子间的吸引力最大，因此它有最高的沸点，标记为(3)。2,2-二甲基丁烷由于有最对称的构型，分子间的紧密程度和吸引力最小，标记为(1)。最后 3-甲基戊烷标记为(2)。

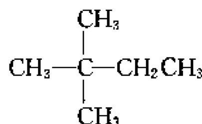
问题 4.25　写出己烷的 5 个异构体分子的结构式，并用 IUPAC 法命名。

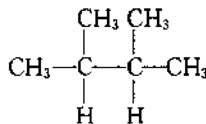
解 ☞　具有最长碳链的异构体是己烷，$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$。如果用 5 个碳作为最长链，则另 1 个 CH_3 可以置于 C^2 或者 C^4 上，生成 2-甲基戊烷，或者置于 C^3 上得到另一个异构体 3-甲基戊烷。


2-甲基戊烷


3-甲基戊烷

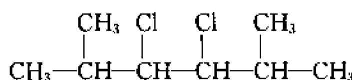
若以4个碳为最长链，则1个CH_3CH_2或者2个CH_3必须作为支链加到主链上以满足总共的6个碳。由于CH_3CH_2加到任何位置都使主链增长，故被排除。两个甲基可以往上加，但是为了避免增长碳链，两个甲基只能加到中间的碳原子上。如果两个甲基加到同一个碳原子上，则得到2，2-二甲基丁烷。如果两个甲基分别加到两个中间碳原子上，则得到2，3-二甲基丁烷。


2，2-二甲基丁烷

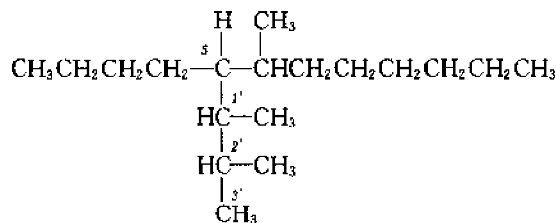

2，3-二甲基丁烷

问题4.26　写出下列物质的结构式：(a)3，4-二氯-2，5-二甲基己烷；(b)5-(1，2-二甲基丙基)-6-甲基十二烷(复杂的支链基团通常用括号括起来加以区分)。

解☞　(a)



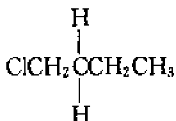
(b)括号里的基团与第五个碳原子成键。从其与主链相连的碳原子数起，它是一个在其第一个和第二个碳原子(标记为1/和2/)上带有甲基的丙基。如下式：

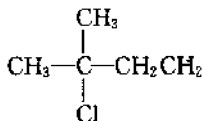


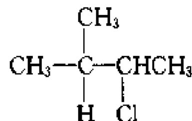
问题4.27　写出(a)异戊烷，$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$；(b)2，2，4-三甲基戊烷，$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)_2$的所有一氯衍生物的结构式，并用IUPAC法命名。

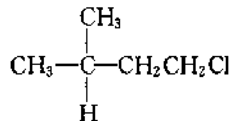
解☞　(a)由于在异戊烷中有4种等价的H原子，

因此有4种异构体：

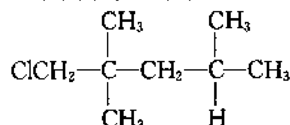

1-氯-2-甲基丁烷

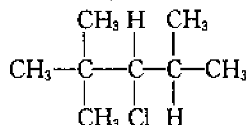

2-氯-2-甲基丁烷

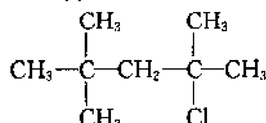

2-氯-3-甲基丁烷

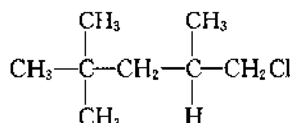

1-氯-3-甲基丁烷

(b)由于存在4种不同的H原子，$(CH_3^1)_3CCH_2^2CH^3(CH_3^4)_2$，因此有4种异构体：


1-氯-2，2，4-三甲基戊烷

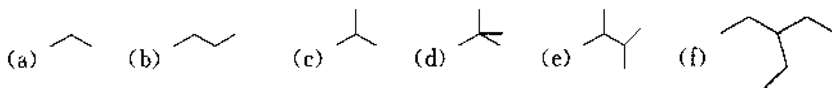

3-氯-2，4，4-三甲基戊烷


2-氯-2，2，4-三甲基戊烷


1-氯-2，4，4-三甲基戊烷

问题4.28　写出(a)丙烷，(b)丁烷，(c)异丁烷，(d)2，2-二甲基丙烷，(e)2，3-二甲基丁烷，(f)3-乙基戊烷，(g)1-氯-3-甲基丁烷，(h)2，3-二氯-2-甲基戊烷，(i)2-氯-2，4，4-三甲基戊烷的拓扑结构式。

解☞　在这种方法中，仅仅写出C—C键和与C键连的所有官能团，并标示出大约的键角。



(g) (h) (i)

问题 4.29 合成：(a)从 $CH_3CH=CH-CH(CH_3)_2$ 得到 2-甲基戊烷，(b)从异丁基氯得到异丁烷，(c)从 2-氯-2-甲基丁烷得到 2-甲基-2-氘丁烷。给出所有合成反应步骤。

解 ☞ (a) 所要得到的烷烃与起始反应化合物具有相同的碳原子骨架。

$$CH_3-CH=CH-\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}}-CH_3 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

(b)烷基氯和烷烃具有相同的碳原子骨架。

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2-Cl \xrightarrow[\text{或 } LiAlH_4]{Zn, HCl} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2-H$$

(c)通过 D_2O 与 Grignard 试剂的反应，氘原子可以与 C 原子成键。

$$CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-Cl \xrightarrow[\text{干燥乙醚}]{Mg} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-MgCl \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}}-D$$

2-氯-2-甲基丁烷　　Grignard 试剂　　2-氘-2-甲基丁烷

问题 4.30 RCl 在乙醚溶剂中，用 Li 处理得到 RLi。RLi 与 H_2O 反应得到异戊烷。通过格雷休斯方法，RCl 通过偶联反应得到 2,7-二甲基辛烷。试写出 RCl 的结构。

解 ☞ 要从一个反应中确定化合物的结构，那么应先考虑反应产物的结构，它们的形成便可以从反应中推出来。偶联反应的产物 2,7-二甲基辛烷一定是对称的分子，其碳碳键是在 C^4 和 C^5 之间形成的。能够得到这样产物的惟一 RCl 就只有异戊基氯：

$$\left(CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2CH_2\right)_2CuLi + ClCH_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2\overset{4}{C}H_2\overset{\text{成键}}{\text{—}}\overset{5}{C}H_2CH_2\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_3$$

二异戊基铜酸锂　　2,7-二甲基辛烷

这个烷基卤也可以产生异戊烷。

$$CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2CH_2Li \xrightarrow{H_2O} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_2CH_3$$

异戊烷

问题 4.31 写出下列合成反应步骤：(a)从丙烷到 $(CH_3)_2CHCH(CH_3)_2$，(b)从丙烷到 2-甲基戊烷，(c)从 $^{14}CH_3Cl$ 到 $^{14}CH_3^{14}CH_2^{14}CH_2^{14}CH_3$。

解 ☞ (a) 要得到的对称分子可以通过异丙基卤的偶联反应制得。由于丙烷的溴化产物异丙基卤和正丙基卤的比率为 96%/4%，而丙烷的氯化产物异丙基卤和正丙基卤的比率为 56%/44%，所以在合成中采用丙烷的溴化。

$$CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow{Br_2(127℃)} (CH_3)_2CHBr \xrightarrow[\text{2. CuI; 3. } CH_3CHBrCH_3]{\text{1. Li}} CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}H}CH_3$$

(b) $CH_3CH_2CH_3 \xrightarrow[UV]{Cl_2} CH_3CH_2CH_2Cl + (CH_3)_2CHCl$ （分离混合物）

$$(CH_3)_2CHCl \xrightarrow[\text{醚}]{Li} (CH_3)_2CHLi$$

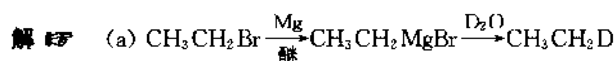
$$(CH_3)_2CHLi \xrightarrow[\text{2. } CH_3CH_2CH_2Cl]{\text{1. CuI}} (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$$

(c) $^{14}CH_3Cl \xrightarrow[\text{2. CuI; 3. } ^{14}CH_3Cl]{\text{1. Li}} {}^{14}CH_3{}^{14}CH_3 \xrightarrow[UV]{Cl_2} {}^{14}CH_3{}^{14}CH_2Cl$

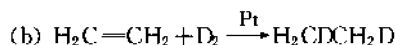
$$\xrightarrow[\text{2. CuI; 3. } ^{14}CH_3{}^{14}CH_2Cl]{\text{1. Li}} {}^{14}CH_3({}^{14}CH_2)_2{}^{14}CH_3$$

问题 4.32 合成下列氘代化合物：(a)CH_3CH_2D，(b)CH_2DCH_2D。

解 ☞



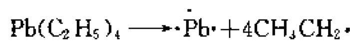
(a) $CH_3CH_2Br \xrightarrow[醚]{Mg} CH_3CH_2MgBr \xrightarrow{D_2O} CH_3CH_2D$



(b) $H_2C{=}CH_2 + D_2 \xrightarrow{Pt} H_2CDCH_2D$

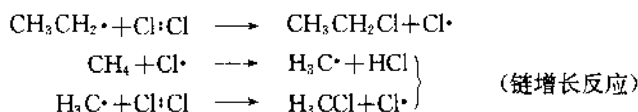
问题 4.33 在暗处、150℃下，四乙基铅[$Pb(C_2H_5)_4$]可以催化甲烷的氯化。根据反应机理解释。

解 ☞ $Pb(C_2H_5)_4$ 经历了 Pb—C 键的热裂解：



$$Pb(C_2H_5)_4 \longrightarrow \cdot\dot{Pb}\cdot + 4CH_3CH_2\cdot$$

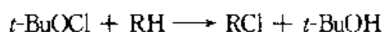
接着 $CH_3CH_2\cdot$产生 $Cl\cdot$，从而引发链增长反应：



$$CH_3CH_2\cdot + Cl{:}Cl \longrightarrow CH_3CH_2Cl + Cl\cdot$$

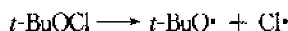
$$\left.\begin{aligned} CH_4 + Cl\cdot &\longrightarrow H_3C\cdot + HCl \\ H_3C\cdot + Cl{:}Cl &\longrightarrow H_3CCl + Cl\cdot \end{aligned}\right\} \text{(链增长反应)}$$

问题 4.34 碳氢化合物与叔丁基次氯酸(t-BuOCl)发生一氯化反应：



$$t\text{-BuOCl} + RH \longrightarrow RCl + t\text{-BuOH}$$

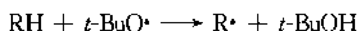
如果链引发反应为



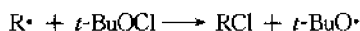
$$t\text{-BuOCl} \longrightarrow t\text{-BuO}\cdot + Cl\cdot$$

写出链增长反应。

解 ☞ 链增长反应必须得到产物，而且也要形成链反应活性自由基。t-BuOH 的形成意味着 RH 是与 t-BuO·反应脱去 H 原子，而不是与 Cl·反应的。故反应步骤为：



$$RH + t\text{-BuO}\cdot \longrightarrow R\cdot + t\text{-BuOH}$$

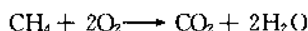


$$R\cdot + t\text{-BuOCl} \longrightarrow RCl + t\text{-BuO}\cdot$$

R·和 t-BuO·都是链反应活性自由基。

问题 4.35 计算在 25℃下甲烷的燃烧热。C—H，O═O，C═O 和 O—H 键的键能分别为 413.0，498.3，803.3 和 462.8kJ/mol。

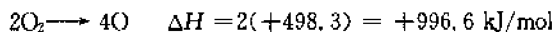
解 ☞ 首先，写出反应的平衡方程



$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

计算断裂键的能量。这是一个吸热过程，ΔH 为正值。

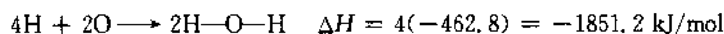
$$CH_4 \longrightarrow C + 4H \quad \Delta H = 4(+413.0) = +1652.0\text{kJ/mol}$$



$$2O_2 \longrightarrow 4O \quad \Delta H = 2(+498.3) = +996.6\text{ kJ/mol}$$

然后，计算成键的能量。键的形成是一个放热过程，因此 ΔH 为负值。

$$C + 2O \longrightarrow O{=}C{=}O \quad \Delta H = 2(-803.3) = -1606.6\text{ kJ/mol}$$



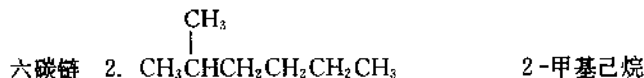
$$4H + 2O \longrightarrow 2H{-}O{-}H \quad \Delta H = 4(-462.8) = -1851.2\text{ kJ/mol}$$

反应焓(燃烧热)就是这些值的代数和：

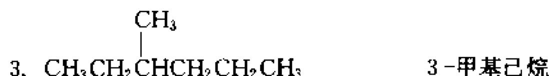
$$+1652.0 + 996.6 - 1606.6 - 1851.2 = -809.2\text{ kJ/mol (反应为放热反应)}$$

问题 4.36 (a)推断 C_7H_{16}所有 9 个异构体的结构式，并用 IUPAC 法命名。(b)为什么 2-乙基戊烷不在这 9 个结构式当中？

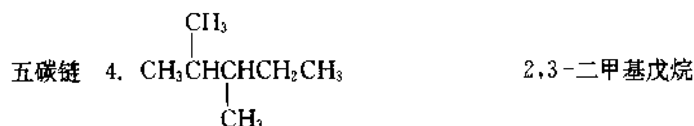
解 ☞ (a) 七碳链 1. $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ 庚烷



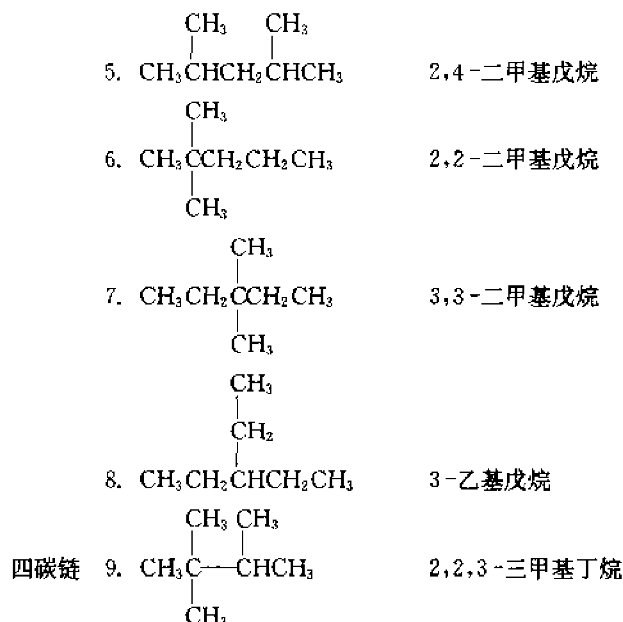
六碳链 2. $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 2-甲基己烷



3. $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ 3-甲基己烷

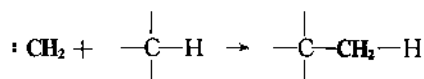


五碳链 4. $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$ 2,3-二甲基戊烷



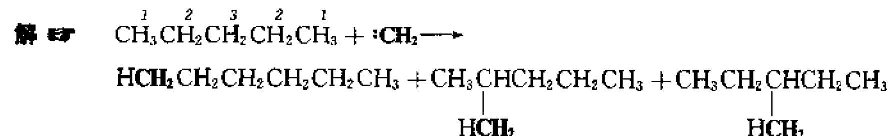
(b) 由于最长链有 6 个碳原子，所以应该是 3-甲基己烷。

问题 4.37 单线态亚甲基 $:CH_2$(3.2 节)可以从重氮甲烷 CH_2N_2 得到；另一个产物是 N_2。$:CH_2$ 可以插入烷烃中的 C—H 键之中：



根据戊烷插入亚甲基所得到产物的产率来确定 $:CH_2$ 的反应选择性和反应活性。

解 $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H_2\overset{3}{C}H_2\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_3 + :CH_2 \longrightarrow$



名称，插入 CH 的种类	己烷，CH^1	2-甲基戊烷，CH^2	3-甲基戊烷，CH^3
产率	48%	35%	17%

首先仅考虑概率因素的情况下，计算理论百分产率，然后再比较理论和实际测得的百分产率。

产物	戊烷的 H		比值×100% = 计算百分产率	实测百分产率
	种类	数量		
己烷	1	6	6/12 = 50	48
2-甲基戊烷	2	4	4/12 = 33.3	35
3-甲基戊烷	3	2	2/12 = 16.7	17
总和		12		

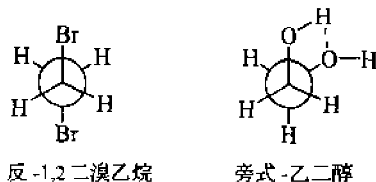
理论计算的百分产率与实际观察到的百分产率几乎完全一致的事实，证实了有机化学中的假设，即卡宾是一种具有最大反应活性和最低反应选择性的物质。

问题 4.38 乙烷与丙烷的能量构象图有何不同？

解 它们都有一种相同的普通表象，即处于交叉式时体系能量最低，而处于重叠式时体系能量最高。但是丙烷不同构象之间的能量差值大于乙烷(为 13.8kJ/mol 对 12.5kJ/mol)。其理由在于甲基和 H 的重叠张力比单纯 2 个 H 之间的大得多。

问题 4.39 为什么 1,2-二溴乙烷的偶极矩为 0，而乙二醇却有一定的偶极矩？

解 1,2-二溴乙烷是以反式构象存在，C↔Br 偶极得以抵消，因而分子净偶极矩为 0。乙二醇由于分子内氢键以旁式结构存在，这种结构比反式结构能量更低，更为稳定。



反-1,2 二溴乙烷　　旁式-乙二醇

第5章 立体化学

5.1 立体异构

立体异构体(stereomers)是指分子的构造相同而分子中的原子在空间排列顺序不同的化合物。根据某些对称因子表现出的对称性可以将立体异构体进行分类。两种最重要的对称因子如下：

1. **对称面** 对称面把分子分成相等的两部分，它像一面镜子，使分子的一半与另一半依对称面呈镜面对称。

2. **对称中心** 它是分子中心的一点，分子中任意的一个原子经过该对称中心的连线延长相等距离时必然在分子中遇到相同种类的另一原子。

手性异构体与它的镜像并不重合，它没有对称中心和对称面。这种互不重合的镜像体叫**对映异构体**(enantiomers)。具有相同数目的对映异构体分子的混合物称为**外消旋体**(racemate)。把一种对映异构体转化为消旋体称为**外消旋作用**(racemization)。从外消旋体中把对映体分离出来的过程称为**拆分**(resolution)。不是镜像对称的立体异构体称为**非对映异构体**(diastereomers)。

具有对称中心或对称平面的分子具有镜像重合性，它们是**非手性**的。

问题 5.1 下列哪些是手性的，那些是非手性的：(a)手；(b)螺钉；(c)锥型烧瓶；(d)时钟表面；(e)矩形；(f)平行四边形；(g)螺旋线；(h)字母“A”；(i)字母 R。

解☞ 非手性的物质是：(c)和(h)，它们有对称面；(e)，有一个对称中心和两个对称面；(f)，有一个对称中心。其余的(a)(b)(d)(g)和(i)都是手性的[chiral，起源于希腊语中的“手”这一单词]。

问题 5.2 指出(a)甲烷(CH_4)，(b)三氯乙烷($CHCl_3$)和(c)乙烯($CH_2=CH_2$)的对称面和对称中心。

解☞ 在分子结构中对称面可以是通过原子或化学键的平面。(a)CH_4 没有对称中心，只有两个如图 5-1(a)所示的两个平面，每个平面都经过 C 和两个 H，而平分由另两个 H 和 C 形成的 H—C—H 键的键角。(b)$CHCl_3$ 没有对称中心，只有一个经过 C、H 及 1 个 Cl 的平面，该平面平分两个氯和 C 形成的键角 Cl—C—Cl，如图 5-1(b)所示。(c)乙烯中 6 个原子都在一个平面内，如图5-1(c)所示，就是纸所在平面，在两 C 之间有 1 个对称中心，同时还具有 3 个对称面，其中 1 个是纸平面，1 个是平分 C═C 键，并且垂直于纸平面的平面，第 3 个是经过两个 C 并且平分 H—C—H 键角的平面。

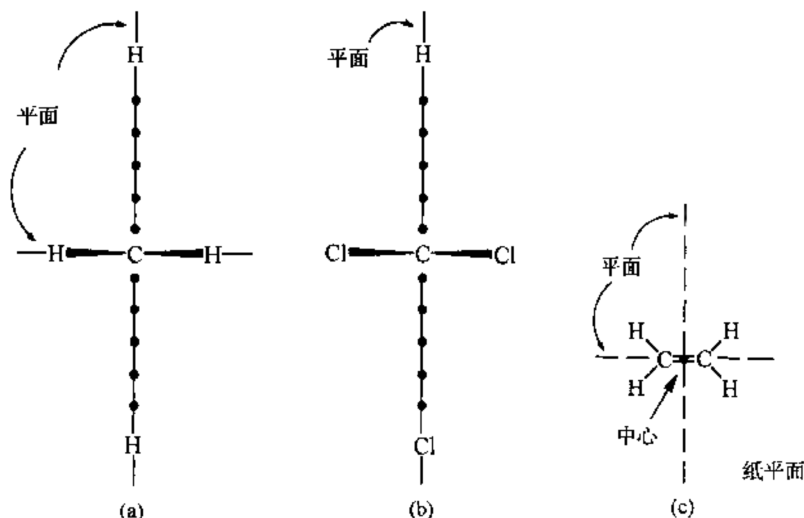


图 5-1

5.2 光学异构

偏振光(仅在一个平面内振动的光)穿过手性物质时,会发生偏转现象,也就是光会在一个不同的平面内振动。对映体能使偏振光的振动面顺时针旋转(向右旋),这种对映体是**右旋的**(dextrorotatory),向左旋则为**左旋的**(levorotatory),分别用(+)和(−)表示。由于对映体有这种光学活性,所以又称为**光学异构体**。消旋体既不左旋,又不右旋,没有这种光学活性,用(±)标识。

比旋光度$[\alpha]_\lambda^T$ 是对映体的一种物理性质,在既定的溶液中随所使用的溶剂、温度(T/℃)和偏振光波长不同而变化,它是指在单位光程、对映体每单位浓度(溶液)或密度(纯液体)的旋光度。可表示如下:

$$[\alpha]_\lambda^T = \frac{\alpha}{lc}$$

其中,α 为旋光度,单位:度(°)

l 为光程,单位:dm

c 为溶液浓度或液体密度,单位:g/ml 或 kg/dm³

$[\alpha]_\lambda^T$的单位 deg · dm²/kg 习惯上缩写为度(°)

问题 5.3 将 1.5g 对映体样品溶于乙醇中并配成 50ml 溶液,在 20℃ 用钠光(λ=589.5nm, D 线)在 10cm 的测量管中测得旋光度为+2.79°,求其比旋光度。

解 ☞ 首先把数据转化为合适的单位:10cm=1dm, 1.5g/50ml=0.03g/ml,比旋光度为

$$[\alpha]_D^{20°} = \frac{\alpha}{lc} = \frac{+2.79°}{(1)(0.03)} = +93°(\text{于乙醇中})$$

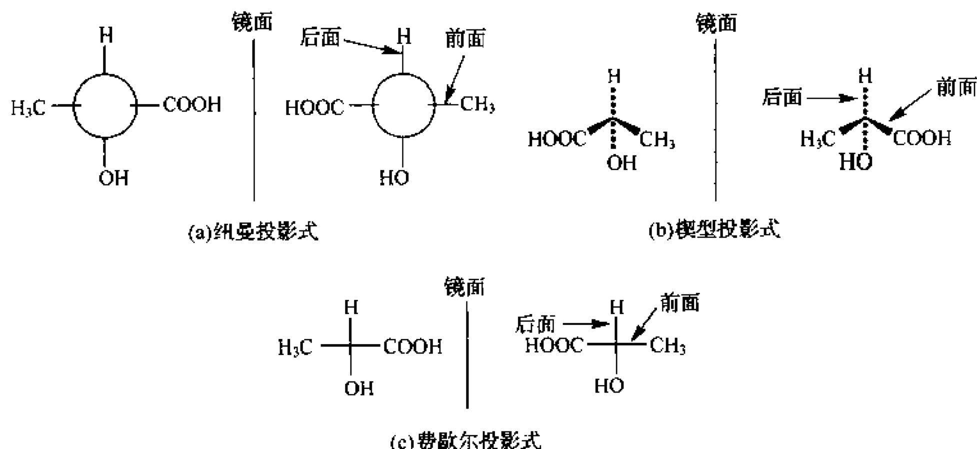
问题 5.4 从粥样硬化动脉中分离出来的胆甾醇 0.5g 溶解于 20ml 的氯仿,并放入 1dm 的测量管中,测得旋光度为−0.76。求下列条件下的比旋光度:(a)上面的条件;(b)把溶质从 0.5g 增加到 1.0g;(c)增加溶液 20ml;(d)把光程增长为 2dm。

解 ☞ 从问题 5.3 所采用的方程,解得所求比旋光度为:(a)−30.4°;(b)−15.2°;(c)−60.8°;(d)−15.2°

问题 5.5 如何确定一个+60°的右旋体不是−300°的左旋体?

解 ☞ 测量时把溶液浓度或测量管长度减半,则光学活性分子数目减半,相应地,若是左旋体,旋光度变为−150°,若是右旋体,旋光度则变为+30°。

许多手性有机分子都至少含有 1 个与 4 个不同原子或基团(也叫**配体**)成键的碳原子,这样的碳原子被称为**手性中心**,用 C* 标识。手性中心是一个特别的**立体中心**,如果相互交换它上面的两个配体的位置,则会得到另一个不同的立体异构体。依据这个手性中心,新的立体异构体就是原来的对映体。对映体能用平面投影式描绘,如图 5-2(参见图 1-2)中的乳酸,



(a)纽曼投影式

(b)楔型投影式

(c)费歇尔投影式

图 5-2

$H_3CCH(OH)COOH$。在**费歇尔投影式**中，如图 5－2(c)，手性碳就是交叉点，水平基团指向观察者，垂直基团背向观察者。

问题 5.6 画出 $CH_3CHIC_2H_5$ 一对对映异构体的(a)纽曼投影式和(b)费歇尔投影式。

解 ☞ 见图 5－3。

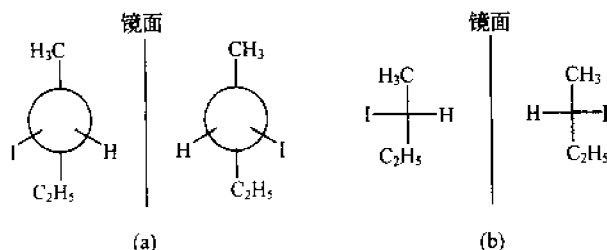
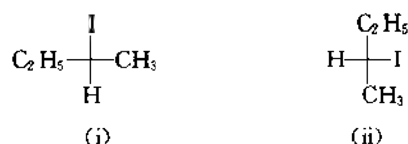


图 5－3

问题 5.7 确定图 5－3(b)的左手对映体在纸平面内旋转(i)90°和(ii)180°，其构型是否会改变。

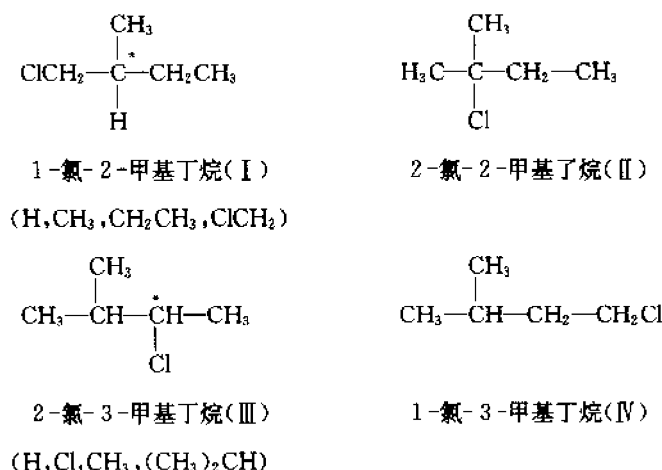
解 ☞ 旋转 90°和 180°后的费歇尔投影式如下：



确定构型是否变化，最好的方式是看从初始的费歇尔投影式到最后的费歇尔投影式基团交换了多少次。如交换偶数次，则构型未发生变化，如交换奇数次，则构型发生了变化。对(i)基团交换了 3 次，而对(ii)交换了 2 次(水平部分和垂直部分)。

问题 5.8 画出一氯代异戊烷的结构式，并用＊标出手性 C 和 C* 上的 4 个不同的基团。

解 ☞



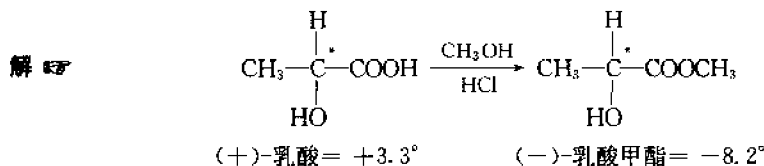
在寻找手性碳时，应考虑整个基团，如 CH_2CH_3 连着 C*，而不仅仅是与手性碳 C* 相连的单个原子。

5.3 相对构型和绝对构型

构型是指在立体异构体中，配体的空间排列。对映体具有相反的构型。对于单手性中心的对映体，从一种构型变为另一种构型(转化)要断裂并相互交换两个键。再次交换两个键，则恢复到原始构型。化学反应可以改变构型。为了解反应机理，指出对映体构型是很必要的。出于这个目的，就没有必要使用旋转符号，因为构型和旋转符号并无联系。

问题 5.9 用甲醇对(＋)-乳酸酯化，得到(－)-乳酸甲酯，它的构型变化了吗?

解 ☞



未变化;即使旋转标记发生变化,对于C*的键并未断裂。

Cahn-Ingold-Prelog规则是用符号 ***R*** 和 ***S***,指明分子中每个手性碳的构型。该符号源于拉丁文,*R* 取自于单词 *rectus*(右),*S* 取自于 *sinister*(左)。只要得知手性碳的构型是 *R* 或 *S*,化学家们就能写出正确的投影式或费歇尔结构式。在我们以下将要阐述的三条规则中,将用到数字1,2,3,4加以说明,而有些化学家或化学工作者则采用a、b、c、d阐述。

规则1

与手性碳直接相连的原子原子序数越大,则配体有更高的优先级(原子序数就是原子核中质子数,一般在元素符号中用前下缀表示,如$_8O$。对于同位素,质量数越高的有更高的优先级,如氘比氢有更高的优先级)。配体的优先级用括在括号里的数字标出,(1)表示最高优先级的配体(最重的配体),(4)表示最低的优先级(最轻的配体)。最小优先级的配体必须背对观察者投影,也就是指向纸背面,剩下的3个配体向前投影。在费歇尔投影式中,第4优先级的配体必须处于垂直位置(必要时要相互交换配体以达到这种构型)。然后,对于剩下的3个配体来说,若优先级递减的顺序(1)→(2)→(3)为逆时针方向,则构型为 *S* 型,若是为顺时针方向,则构型为 *R* 型。可以用图5-4中1-氯-1-溴乙烷为例说明。物质的完整命名中同时包含了构型和光学旋转符号,如:(*S*)-(+)-1-氯-1-溴乙烷。

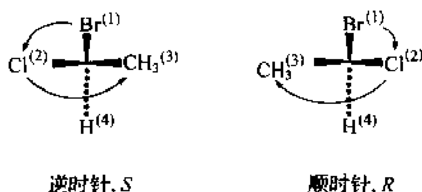
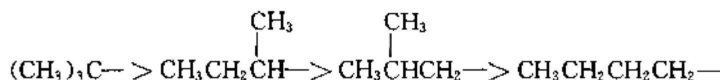


图5-4

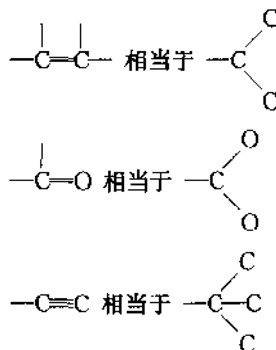
规则2

如果两个以上配体第一键合原子相同,优先级是通过比较配体第二个原子决定的。这样,如乙基(CH_3CH_2—),第一个成键的C带1个碳和2个氢,它的优先级高于甲基(—CH_3),带3个H。对于丁基,优先级减少的次序(或配体数增长的次序)为:

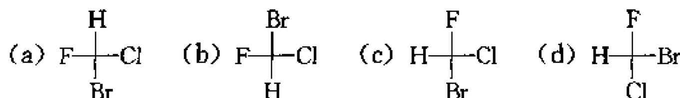


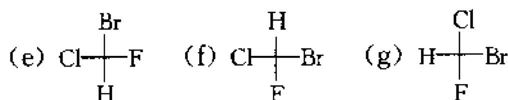
规则3

对于多重键,优先级的排列用下面的代替:



问题5.10　下面是CHClFBr的费歇尔投影式。指出从结构(b)~(g)与(a)的关系。



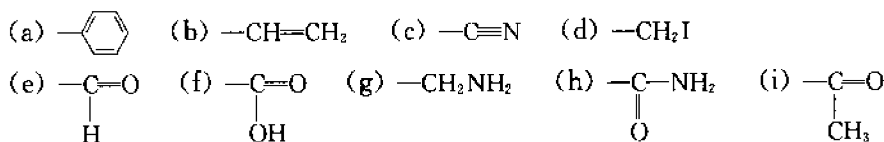


解 如果交换奇数次配体，两结构式不同，则它们是对映体，如果是交换偶数次配体，则它们是相同的。见表5-1。

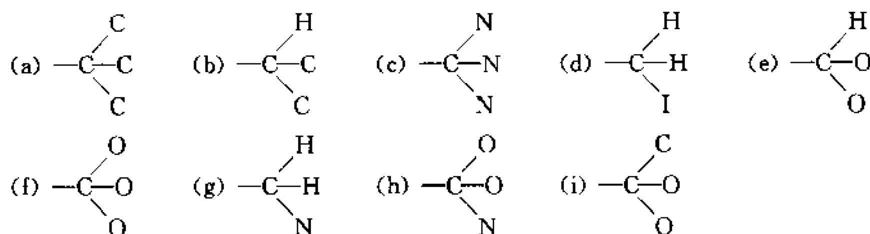
表5-1

	交换基团次序	交换次数	与(a)的关系
(b)	H,Br	1(奇)	对映体
(c)	H,F	1(奇)	对映体
(d)	H,F;Br,Cl	2(偶)	相同
(e)	H,Br;Cl,F	2(偶)	相同
(f)	F,Br;F,Cl	2(偶)	相同
(g)	F,Br;Br,Cl;H,Cl	3(奇)	对映体

问题 5.11 把下列基团按优先级降低的顺序排列。

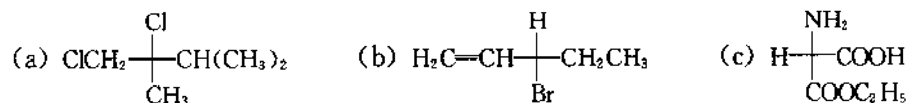


解 上面所有基团中第1个键合原子都为C，因此优先级由第2个键合原子决定。优先级由高到低的顺序为：${}_{53}I > {}_{8}O > {}_{7}N > {}_{6}C$，以上基团相当于：

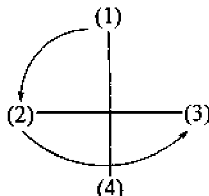


按优先级由高到低的顺序为：(d)>(f)>(h)>(i)>(e)>(c)>(g)>(a)>(b)。注意在(d)中，1个I原子比3个O原子有更高的优先级。

问题 5.12 指出下列物质的构型是 *R* 还是 *S* 构型。



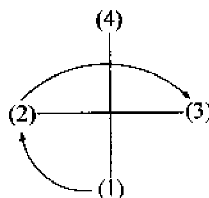
解 (a) 配体的优先级按降次排列为Cl(1)，CH_2Cl(2)，$CH(CH_3)_2$(3)，CH_3(4)。CH_3 优先级最低，因而放到纸平面背向，不考虑其次序。其余配体的降次排列为逆时针，所以其构型为 *S* 型。



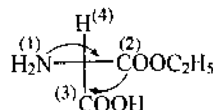
化合物命名为：(S)-1,2-二氯-2,3-二甲基丁烷。

(b) 配体优先级顺序为：Br(1)，$—CH═CH_2$(2)，$CH_3CH_2—$(3)，H(4)。

化合物命名为(*R*)-3-溴-1-丁烯。



(c) H 与 NH_2 交换把 H 放在垂直位置，为使原始构型不变，必须交换其他 2 个配体 2 次。现在把其他 3 个基团向前投影，而次序不变。可能的相同结构为



次序为顺时针或 *R* 型。

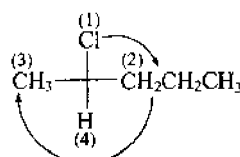
另外一个方法是把 H 放在水平方向，这样产生的结果我们知道是错误的，如果错误的结果为 *R* 或 *S* 型，反过来正确的结果应是 *S* 或 *R* 型了。

问题 5.13 画出所有一氯代戊烷的对映体并指明 *R* 和 *S* 构型。

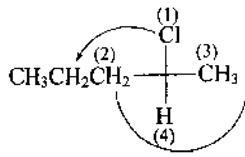
解 ☞ 正戊烷有三种单取代氯戊烷产物：1-氯、2-氯和 3-氯戊烷

$ClCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$　　$CH_3C^*HClCH_2CH_2CH_3$　　$CH_3CH_2CHClCH_2CH_3$

仅仅 2-氯戊烷有手性 C，它的 3 个配体按优先级降次排列为：Cl(1)，CH_3CH_2(2)，CH_3(3)，H(4)。对映体构型为

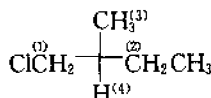


(*R*)-2-氯戊烷

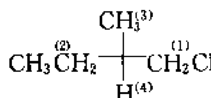


(*S*)-2-氯戊烷

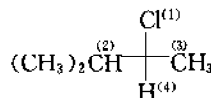
在习题 5.8 中已经给出一氯代异戊烷的结构。对结构(Ⅰ)配体的优先级降次排列为 $ClCH_2>CH_2CH_3>CH_3>H$，而对于结构(Ⅲ)的排列顺序为 $Cl>(CH_3)_2CH>CH_3>H$。构型为



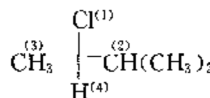
(*S*)-(Ⅰ)



(*R*)-(Ⅰ)



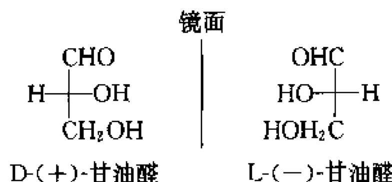
(*S*)-(Ⅲ)



(*R*)-(Ⅲ)

氯代新戊烷 $(CH_3)_3CCH_2Cl$ 没有手性碳，因此也没有对映体。

相对构型是指从实验中任意指定的参考手性分子与一个给定的手性分子间的关系。在 D、L 系统(1906)中是使用甘油醛 $HOCH_2C^*H(OH)CHO$ 作为参考分子。在下面的费歇尔投影式中，(＋)-和(－)-旋光对映体分别被任意指定为 D 和 L 型。

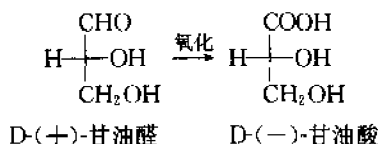


D-(＋)-甘油醛　　L-(－)-甘油醛

其他化合物的相对构型是建立在从甘油醛合成这些化合物基础之上的。很容易看出，D-(＋)-甘油醛是 *R* 型，而 L-(－)-异构体是 *S* 型。这种任意指定的方法被 Bijvoet(1951)用 X 射线衍射测试证明是正确的。因此，现在我们说 *R* 和 *S* 构型是指绝对构型，它是一个手性中心的实际空间排列。

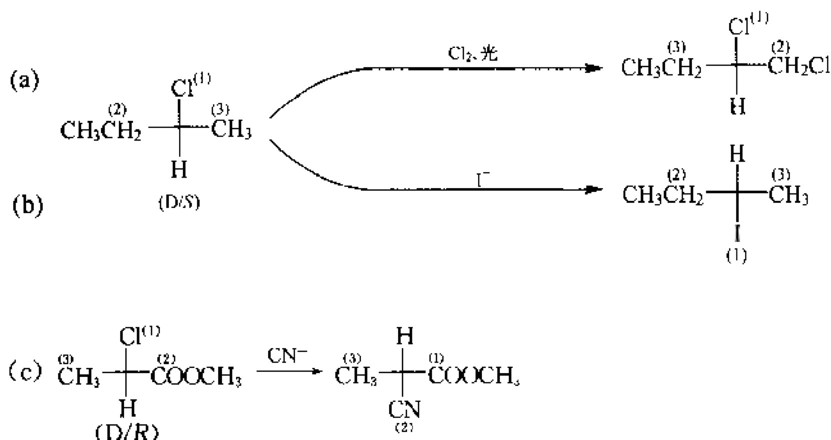
问题 5.14 D-(＋)-甘油醛被氧化为(－)-甘油酸 $HOCH_2CH(OH)COOH$，给出这种酸的 D，L 构型。

解 ☞ 对 D-(＋)-甘油醛的氧化并不影响手性碳上的键的连接，即使旋转符号发生变化这种酸仍然是 D 型。



D-(＋)-甘油醛　　D-(－)-甘油酸

问题 5.15 在下列反应中构型是否发生变化？指明产物的(D,L)和(R,S)。



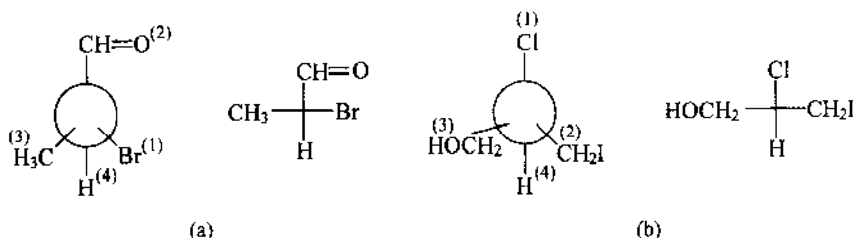
解 ☞ (a) 手性碳上的键没有断裂，构型不变，因此反应物和生成物构型都是D型。产物是R型；S反转变为R型，因为优先级发生了变化。由此R向S型转化并不意味着构型一定发生翻转，它仅仅是由于优先级次序发生了变化。

(b) 手性碳上的键被打破，I取代了Cl^-，构型发生了翻转，相对构型也由D型变为L型。产物为R型，这种S向R的转化，显示了构型发生了翻转，因为优先级并未发生变化。

(c) 构型发生了翻转，因此从D型转化为L型。产物是R型。虽然构型发生了翻转，但由于优先级也发生了变化，被取代基Cl具有优先级(1)，而相应取代基CN^-优先级为(2)，所以反应物和产物仍都为R型。一般地来说，D,L发生转化，则表明构型发生了改变。如果发生转化：D→D或L→L，则意味着没有发生变化(保留)，而D→L或L→D意味着发生了变化(翻转)。RS转化也通常使用，但它要求计算与手性碳相连的配体的优先级次序。

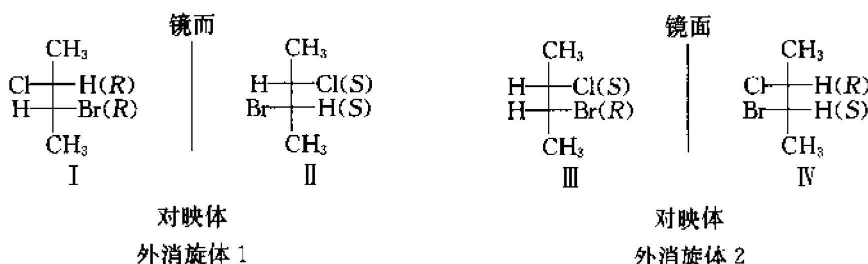
问题 5.16 画出(a)(S)-2-溴丙醛，(b)(R)-3-碘-2-氯丙醇的立体式和费歇尔投影式，并用上角标标明每个基团的优先级次序。

解 ☞



5.4 多于一个手性中心的分子

如果分子中有n个不同的手性原子，则其立体异构体数为2^n个，而外消旋体数是2^{n-1}个。如下面的2-氯-3-溴-丁烷(n=2)所示，R、S构型分别在每个手性碳上标出。



若n=2，且两个手性碳及所连接的4个不同取代基是相同的，则它仅有3个立体异构体，如2,3-二氯-丁烷所示。

镜面　　　　　　　　　　　　　　镜面

CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Cl—H(*R*)	H—Cl(*S*)	H—Cl(*S*)	Cl—H(*R*)
H—Cl(*R*)	Cl—H(*S*)	H—Cl(*R*)	Cl—H(*S*)
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3
Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ

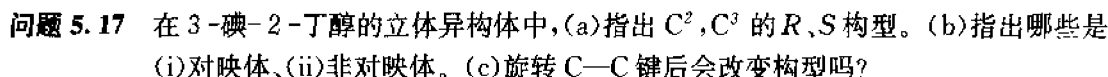
对称面

对映体　　　　　　　　　　　　　　内消旋体

2(*R*)-3(*R*)-二氯丁烷　　2(*S*)-3(*S*)-二氯丁烷　　2(*S*)-3(*R*)-二氯丁烷　　2(*R*)-3(*S*)-二氯丁烷

把结构Ⅶ或Ⅷ在纸平面内旋转180°后恰能与另一个重合，所以结构Ⅶ与Ⅷ是同一结构。Ⅶ有一对称面，所以它是非手性的。有手性中心的非手性立体异构体称为内消旋体，内消旋结构与对映体中任意一个都是非对映的。具有两个手性中心的内消旋结构一定是(*RS*)构型。

问题 5.17　在3-碘-2-丁醇的立体异构体中，(a)指出 C^2，C^3 的*R*、*S*构型。(b)指出哪些是(i)对映体、(ii)非对映体。(c)旋转 C—C 键后会改变构型吗？



Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
H	CH_3	CH_3	I
I, C^3, CH_3	H, C^3, I	I, C^3, H	H, C^3, CH_3
CH_3, C^2, OH	CH_3, C^2, H	H, C^2, CH_3	H, C^2, OH
H	OH	OH	CH_3

(a)

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
C^2	*S*	*R*	*S*	*R*
C^3	*S*	*S*	*R*	*S*

(b) (i) Ⅰ和Ⅳ；Ⅱ和Ⅲ。(ii) Ⅰ和Ⅳ与Ⅱ和Ⅲ是非对映体；Ⅱ和Ⅲ与Ⅰ和Ⅳ是非对映体。

(c) 构型不变

问题 5.18　比较下列物质的物理化学性质：(a)对映体；(b)对映体和它的外消旋体；(c)非对映体。

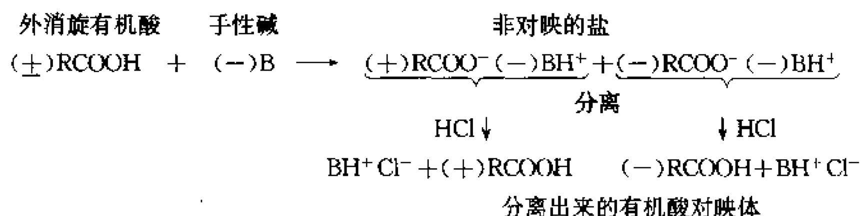
解　(a) 除旋光性外，对映体具有相同的物理性质，如沸点、熔点、溶解性。在相同的非手性试剂、溶剂和反应条件下，化学性质是相同的。对于手性试剂、溶剂及催化剂，对映体的反应速率不同。手性反应物和单个对映体产生的过渡态是非对映的，因此有不同的能量；$\Delta H^{\ddagger}$ 值不同，反应速率也不同。

(b) 对映体具有光学活性，外消旋体是非光学活性的。对映体和它的外消旋体的其他物理性质依据外消旋体而定，可能不同。对于非手性试剂、化学性质相同，但对于手性试剂，两者反应速率是不同的。

(c) 非对映体有不同的物理性质，与手性试剂和非手性试剂反应都有不同的化学性质，两者的反应速率和产物也不同。

问题 5.19　如何利用非对映体溶解性的不同，从外消旋体中分离出单个的对映体？

解　外消旋体与手性试剂反应，例如消旋体(±)酸和一个左旋(−)碱反应产生两种不同溶解度的盐，它们是非对映的，一种是(+)(−)型盐，一种是(−)(−)型盐。两种盐能用分步结晶法分离开，然后，两种盐分别与非光学活性的盐酸反应释放出对映体有机酸，该过程如下：



最常用的手性碱是具光学活性的天然生物碱，如，马钱子碱、二甲氧基马钱子碱和金鸡纳碱。类似的，外消旋的有机碱也是用天然的具有光学活性的有机酸溶解，如酒石酸。

5.5 合成与光学活性

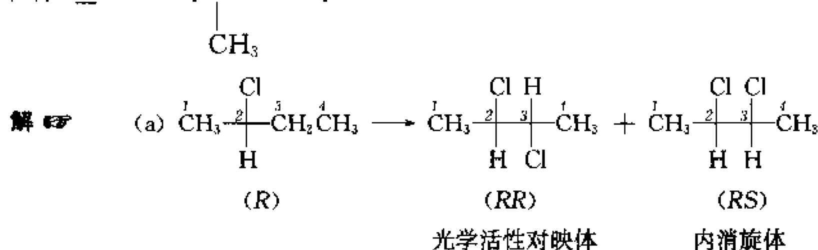
1. 非光学活性的反应物与非手性的催化剂或溶剂生成非光学活性的生成物。与手性催化剂，例如酶，会产生具光学活性的手性产物。

2. 在手性化合物中产生的第二个手性中心，其成为 R 或 S 构型的概率可能并不是 50%，通常也不是生成包含 50：50 的非对映体混合物。

3. 手性中心发生取代反应时，是伴随构型的保留或翻转，或者是两种构型（完全或部分外消旋化）的混合物，这取决于反应的机理。

问题 5.20 (a)(R)-2-氯丁烷中 C^3 被氯化会生成哪两种产物？(b)这些非对映体在数量上相等吗？(c)依据反应机理解释(R)-$ClCH_2C^*H(CH_3)CH_2CH_3$ 被氯化得到外消旋体(±)-$ClCH_2C(Cl)(CH_3)CH_2CH_3$。

解 ☞



在产物中，C^2 由于没有键被打破和优先级未发生变化，仍保持 R 构型，C^3 产生了新的手性中心，构型可能是 S 或 R 构型，因此有两种非对映体生成，光学活性的 RR 对映体和非光学活性的 RS 内消旋化合物。

(b)不相等，在 C^3 上生成的 R 和 S 构型的分子数并不相等，这是因为 C^2 立体中心的存在使得 C^3 两面被进攻的可能概率不相等。那被第 4 配体进攻产生非对映体的面叫**非对映面**。

(c) H 从手性 C 离去，剩下非手性自由基 $ClCH_2\dot{C}(CH_3)CH_2CH_3$，与问题 5.21 中自由基一样：它与 Cl_2 反应生成外消旋体。

通式为 RCH_2R' 的 2-氯丁烷 C^3 上一个氢被另一个配体取代后变成手性的，所以也称为**前手性**。

问题 5.21 判断下列陈述对与错，并说明理由：(a)存在两大类立体异构体；(b)非手性分子没有手性中心；(c)酶催化反应一定能产生光学活性产物；(d)对映体的外消旋化必定至少打破与手性中心相连的一个键；(e)拆分能鉴别外消旋体和内消旋体化合物。

解 ☞ (a) 正确：对映体和非对映体；

(b) 错误：内消旋体是非手性的，却拥有手性中心；

(c) 错误：产物也可能是非手性的；

(d) 正确：只有打破一个键，构型才会发生改变；

(e) 正确：外消旋体能被拆分，而内消旋化合物不能被拆分，因为它不含对映体。

问题 5.22 给出图 4-4 中(a)两个旁式构象；(b)反式和旁式构象之间的立体化学关系。

解 ☞ (a) 它们是立体异构体，因为它们有相同的结构式但不同的空间排布。然而当旋转一个 σ 键后能发生相互转化，因此他们并非典型的稳定的构型立体异构体，而是**构象立体异构体**。两个旁式是不能重叠的镜像；它们是**构象对映体**。

(b) 它们是**构象非对映体**，因为它们是立体异构体而不是镜像。

构型异构体不同于构象异构体在于它们只能在旧化学键打破而新化学键生成时才会发生相互转化。这种变化所需能量约 200～600kJ/mol，如此之大的能量足以使它们被解离，也远远超过了构象异构体相互转化所需的能量。

补充问题

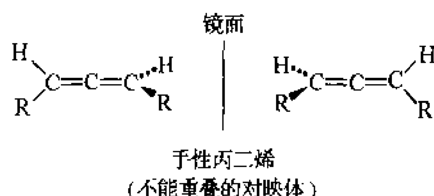
问题 5.23 (a)对映体存在的充分必要条件是什么?(b)度量光学活性的充分必要条件是什么?(c)所有具有手性原子的物质都是光学活性和可拆分的吗?(d)没有手性C原子的分子也可能是对映体吗?(e)前手性碳每个都是伯碳或是叔碳?(f)构象异构对映体可拆分吗?

解 ☞ (a)具有不能重叠的镜像的手性分子。

(b)一个对映体过量并且比旋光大至足以测量。

(c)不是的,外消旋体是没有光学活性的,但是可以拆分。内消旋化合物是光学惰性的,也是不可拆分的。

(d)是的,手性原子的存在是对映现象的充分条件而不是必要条件,如适当二取代的丙二烯虽然没有手性碳,因没有对称平面也没有对称中心,因而是手性分子。



手性丙二烯
(不能重叠的对映体)

(e)不是,用1个X基团取代1°CH_3中1个H原子后将是一个非手性的—CH_2X基团。如果用X取代3°CH基中的H使其成为手性,那么它在被取代之前也必须是手性的。

(f)是的,因为空间位阻很大的分子绕σ键旋转需要巨大的活化焓。如适度取代的联苯,2,2′-二溴-6,6′-二硝基联苯,如图5-5所示,就是很好的例子,4个大取代基阻碍了两个平面环在同一平面内,从而不能自由旋转。

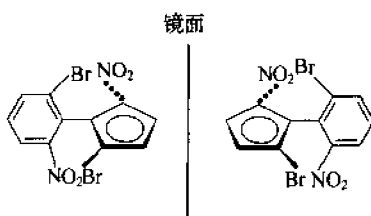
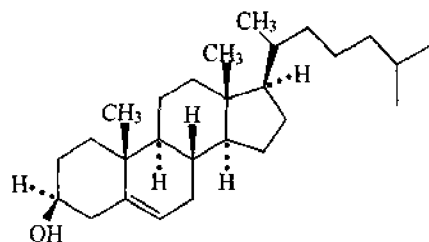
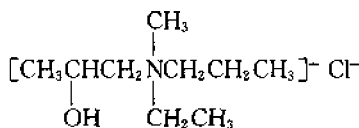
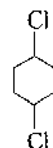


图 5-5

问题 5.24 选出下列每一化合物中的手性碳:







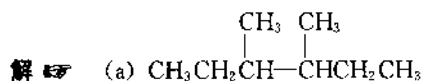
胆甾醇 (a)　　季铵盐 (b)　　1,4-二氯环己烷 (c)

解 ☞ (a)有8个手性碳;3个和1个甲基CH_3相连,4个带有氢H,一个连有羟基OH。

(b)N原子联结4个不同的基团,它是手性中心;还有联着OH的C也是手性中心。

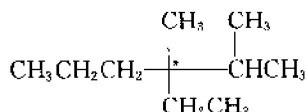
(c)该分子中没有手性中心,连接与Cl相连的C原子的环的两边是相同的,因此与Cl相连Cl的C不是手性的。

问题 5.25 (a)写出分子式为C_8H_{18}的内消旋烷烃;(b)写出最简单的含有手性季碳原子的烷烃,并命名每一种化合物。

解 

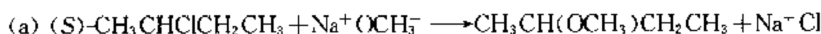
3,4-二甲基己烷

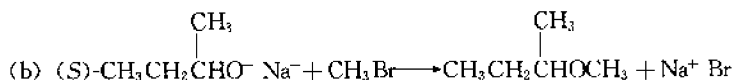
(b) 在这个烷烃中手性C必须联有4个最简单的烷基，它们是 CH_3—，CH_3CH_2—，$CH_3CH_2CH_2$—，和 $(CH_3)_2CH$—。因此该化合物为：

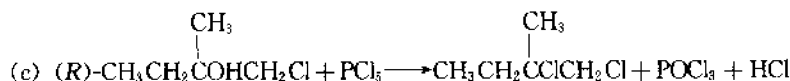


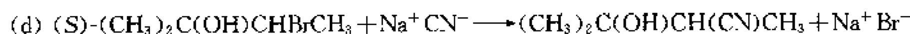
2,3-二甲基-3-乙基己烷

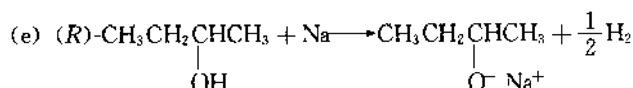
问题5.26 手性原子的相对构型有时是用反应确定的，在这个反应中由于手性碳上连接的键未断裂，构型就没有变化，下列哪个反应能用于确定相对构型。











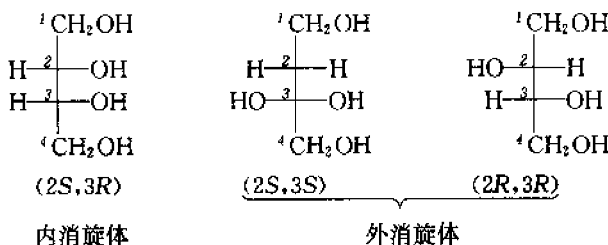
解 (b)和(e)，其余反应都涉及到手性C上键的断裂。

问题5.27 请解释说明当(*R*)-2-丁醇用硫酸水溶液以及(*S*)-2-碘辛烷用碘化钾水溶液处理时光学活性消失的现象。

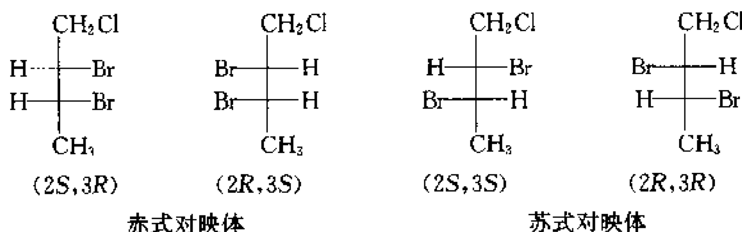
解 如果光学活性化合物失去了手性(手性中心不再有4个不同基团，或发生外消旋化)，则它就失去了光学活性。在上述的2个反应以后，C仍是手性的，则可推出在2个反应中一定是发生了外消旋化。

问题5.28 画出下列化合物的所有立体异构体的投影式并指出其*R*,*S*构型，光学活性(若有)和内消旋化合物：(a)1,2,3,4-四羟基丁烷；(b)1-氯-2,3-二溴丁烷；(c)2,4-二碘戊烷；(d)2,3,4-三溴己烷；(e)2,3,4-三溴戊烷。

解 (a) $HOCH_2C^*HOHC^*HOHCH_2OH$，有两个相似手性碳，有1个内消旋体和2个光学活性对映体：



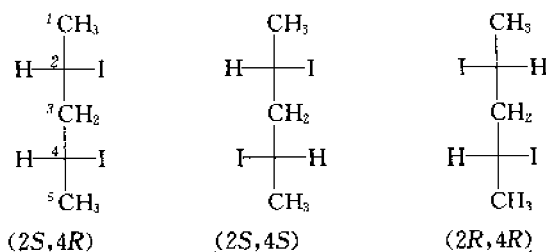
(b) $ClCH_2C^*HBrC^*HBrCH_3$ 有两个不同的手性C，它有4个光学活性对映体：



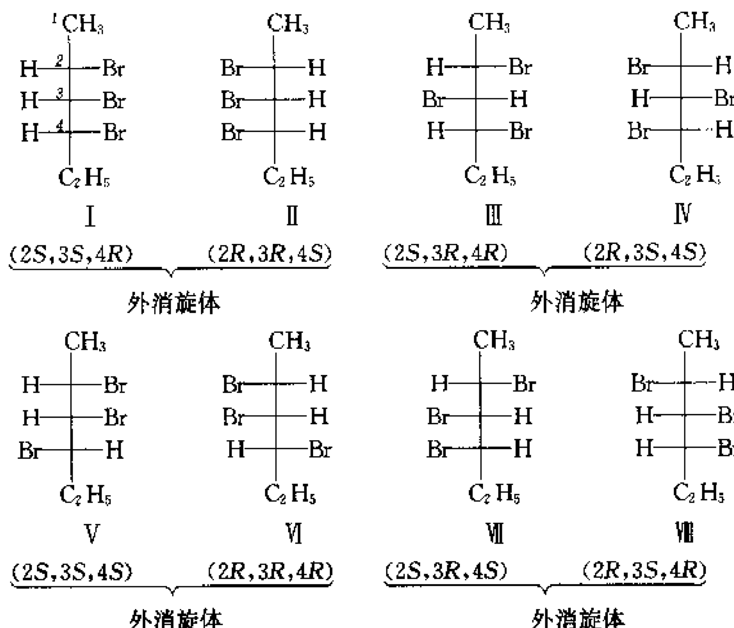
这两对非对映异构体用加前缀“赤式”和“苏式”区别，若手性C上至少有两个相同或相似取代基重叠时，用赤式前缀，其余用苏式前缀。

(c) $CH_3C^*HICH_2C^*HICH_3$ 有两个相似手性碳，C^2 和 C^4，被1个 CH_2 基团间隔，它有一对外消

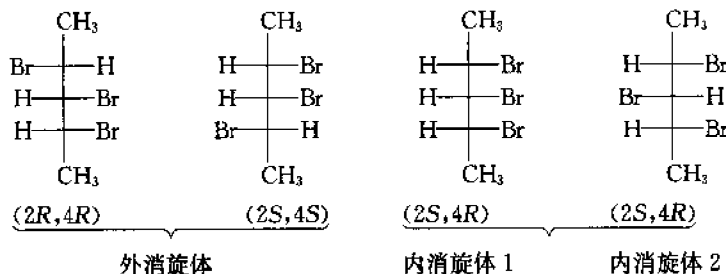
旋体和一个内消旋体。



(d) 在 $CH_3C^*HBrC^*HBrC^*HBrCH_2CH_3$ 中有 3 个不同手性 C，它有 8 个对映体和 4 个消旋体。



(e) $\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}^*HBr\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}^*HBr\overset{5}{C}H_3$ 有两个手性原子(C^2 和 C^4)，有两个(C^2 和 C^4)构型相同(*RR* 或 *SS*)的对映体。当 C^2 和 C^4 有不同构型(一个 *R*，一个 *S*)时，C^3 成为立体中心具有两个内消旋体：



问题 5.29 *R*-(－)-2-溴辛烷的比旋光度为－36°，旋光度为＋18°的 2-溴辛烷对映体混合物的百分比组成是多少？

解 设 $x=R$ 的摩尔分数，$1-x=S$ 的摩尔分数

$$x(-36^\circ)+(1-x)(36^\circ)=18^\circ \quad 或 \quad x=\frac{1}{4}$$

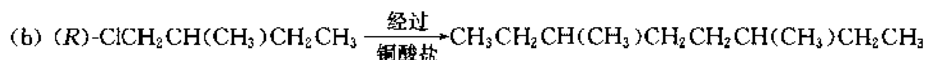
该化合物含有 25％的 *R* 和 75％的 *S*，它是由 50％的外消旋体和 50％的 *S* 组成。

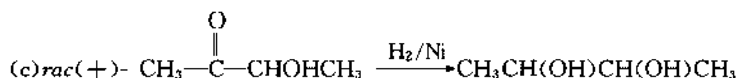
问题 5.30 预测 2-氯丁烷外消旋体混合物氯化为 2,3-二氯丁烷时反应产物的光学活性和立体异构产物的产率。

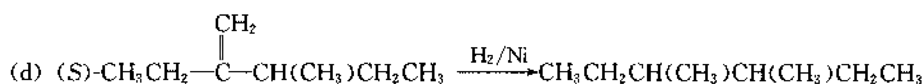
解 组成为 50％的(S)-2-氯丁烷外消旋体混合物氯化得到 35.5％的内消旋体(*SR*)和 14.5％的(*RR*)对映体。*R* 对映体氯化得到 35.5％的内消旋体和 14.5％的(*RR*)对映体。内消旋体总产率为 71％，14.5％的 *RR* 型对映体和 14.5％的 *SS* 型对映体加在一起得外消旋体产率为 29％，整个反应混合物是没有光学活性的。得到的反应产物总体也是没有光学活性的，这结果也

证实了无光学活性起始物质、试剂和溶剂反应，反应结果一定得到无光学活性产物的普遍规律。

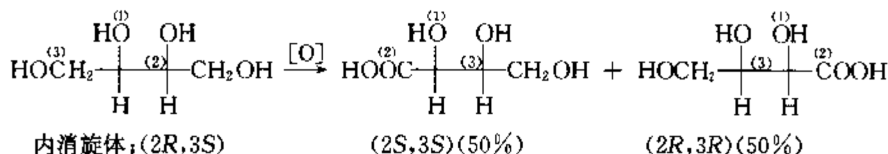
问题 5.31 给出下列反应所能分离出的立体异构体数目及其 *R*,*S* 构型和其光学活性。采用费歇尔投影式表示。



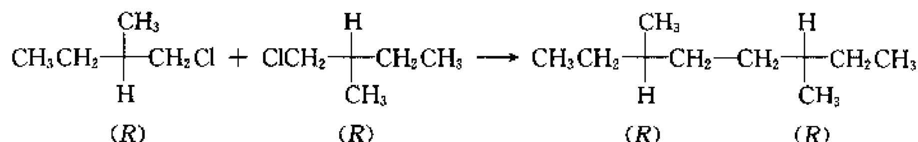




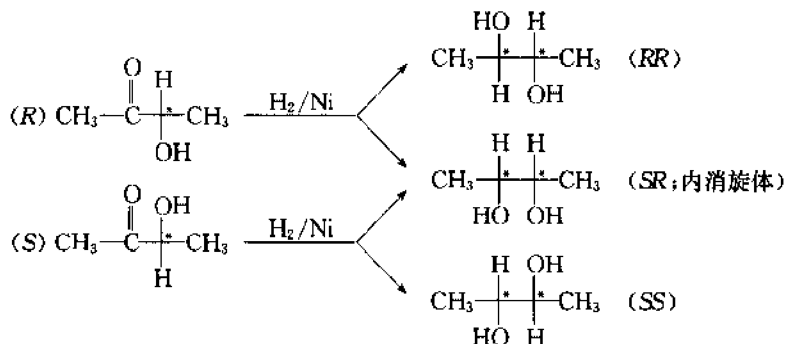
解 (a) 该内消旋醇一端的 CH_2OH 被氧化得到非光学活性的外消旋体。与被氧化 C 原子相邻的手性 C，优先级顺序发生了变化；$CH_2OH(3)$ 变成 $COOH(2)$。因此，如果反应物中该手性 C 为 *R* 型，生成物中则变为 S 型；如果反应物中为 *S* 型，则生成物中变为 *R* 型。



(b) 氯被异戊基取代后并未改变该手性碳上的基团的优先级，产物有一个光学活性物质，它有两个构型为 *R* 的手性碳。

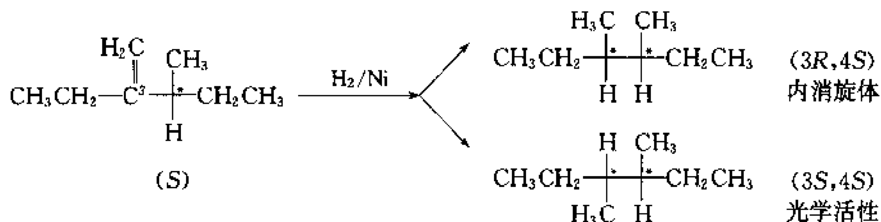


(c) 该还原反应产生了第二个手性中心。

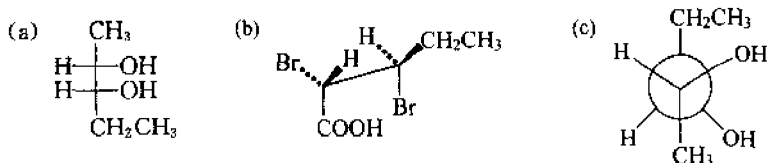


所形成的 *RR* 与 *SS* 构型对映体在数量上是相等的，因而是外消旋体。然而外消旋体和内消旋体数量上是不相等的。

(d) 双键被还原使 C^3 成为手性中心，还原反应可以从 π 键平面任一边进行，形成 C^3 为 *R* 构型和 *S* 构型的两种分子。因为相邻手性 C 上有 *S* 构型，所以两种构型分子数量上并不相等。既然产物中两种手性原子在结构上相同，因此产物是一个内消旋结构(*RS*)和一个具有光学活性的非对映体(*SS*)。

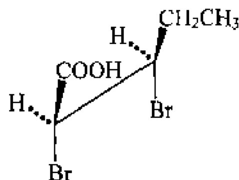


问题 5.32 标出下列化合物是苏式还是赤式结构。



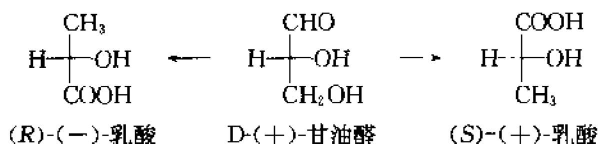
解 ☞ (a) 赤式(见问题5.28)。

(b) 赤式,它是检测重叠构象的最好方式。如果其中一两个手性碳被旋转120°,得到溴的重叠构象,则氢的构象也是重叠的。



(c)苏式,1个手性C旋转60°,将使H重叠而不是OH重叠。

问题5.33 甘油醛转化为甘油酸有下面的两条线路,这些结果揭示在指定D,L构型时的不确定性。请解释。

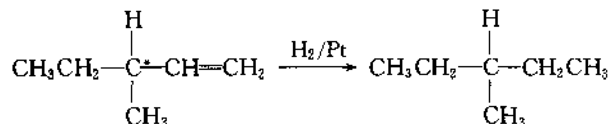


(R)-(−)-乳酸　　D-(+)-甘油醛　　(S)-(+)-乳酸

解 ☞ 两条路线中,与手性C键合的键都没有变化,显然,既然原始甘油醛是D型,两种乳酸都应该是D型;然而,既然CH_3和COOH基团发生了相互交换,则两种乳酸必定是对映体。事实正是如此,一个是(+)而另外一个是(−)。这表明对于指定D或L时的不确定性,指定化学变化时的反应是必要的。因为这种不确定性才采用R、S构型。(+)-乳酸是S型,(−)的对映体是R型。

问题5.34 推断一种光学活性烯烃C_6H_{12}的结构式,该烯烃用H_2还原成一个没有光学活性的烷烃,C_6H_{14}。

解 ☞ 该烯烃中与手性碳相连的1个基团必定能与H_2发生还原反应,且还原后的基团和与该手性硫相连的另一个基团相同,这样就失去了手性。



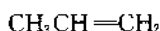
第6章 烯 烃

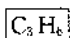
6.1 命名和结构

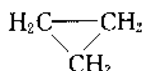
烯烃包含有官能团

双键

并且具有通式 C_nH_{2n}，这些**不饱和烃**与相同通式的饱和**环烷烃**是互为异构的。

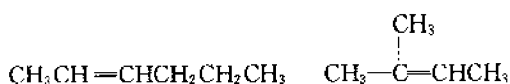


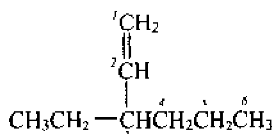




丙烯　　　　环丙烷

在 IUPAC 系统中，选择最长的包含双键的 C 链作主链，并使用相应的烷烃名，英文名用后缀-ene 替换烷烃后缀-ane 即可对烯烃命名。C 链上的编号应从离双键最近端开始，使双键编号尽可能的小。



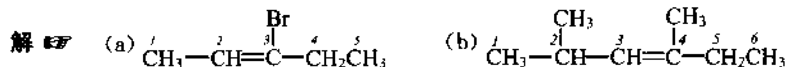


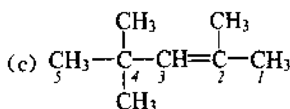
2-己烯　　　2-甲基-2-丁烯　　　3-乙基-1-己烯

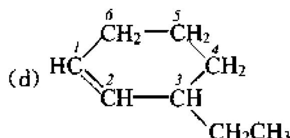
少数几个重要的不饱和基团的俗名：$H_2C=CH-$（乙烯基）、$H_2C=CH-CH_2-$（烯丙基）和 $CH_3CH=CH-$（丙烯基）。

问题 6.1 写出下列物质结构式：(a)3-溴-2-戊烯；(b)2,4-二甲基-3-己烯；(c)2,4,4-三甲基-2-戊烯；(e)3-乙基环己烯。

解 ☞

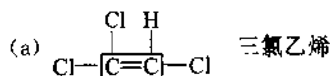




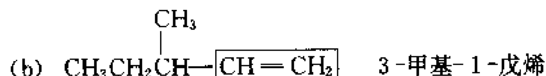


问题 6.2 写出下列物质结构式并用 IUPAC 命名法命名：(a)三氯乙烯；(b)仲丁基乙烯；(c)均-二乙烯基乙烯。

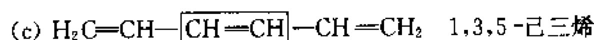
解 ☞ 烯烃常常命名为乙烯的衍生物。乙烯单元用方框表示。



三氯乙烯



3-甲基-1-戊烯



1,3,5-己三烯

6.2 几何(顺-反)异构

C═C 由 1 个 σ 键和 1 个 π 键组成，这个 π 键处在每个 C 单键平面的垂直平面内(见图 6-1)，它比 σ 键弱，因而更具活泼性。双键的反应活性也就体现了不饱和烯烃的性质，因此烯烃能进行加成反应。π 键阻止了 C═C 自由旋转，如果在每一个双键碳上都有两个不同取代

基时，该烯烃就有几何异构体。例如，有两个 2-丁烯：

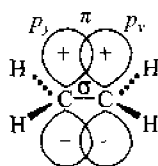
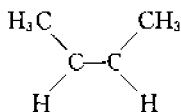
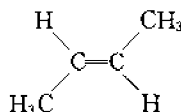


图 6-1



CH_3 在同一边，称为 *cis*-



CH_3 在不同边，称为 *trans*-

几何(*cis-trans*)异构体是立体异构体，因为它们仅仅是基团在空间排列不同而已。它们是非对映体，有着不同的物理性质(m. p. , b. p. 等)。

用字母 Z 和 E 代替 *cis-trans*，如果每个碳上具有更高优先级的取代基在双键的同一边，则用字母 Z，反之用 E。

问题 6.3 预测(a)乙烯的几何结构；(b)乙烯和乙烷 C—C 键长的关系；(c)乙烯和乙烷中 C—H 键键长和键强度的关系；(d)C—C 和 C=C 键强度关系。

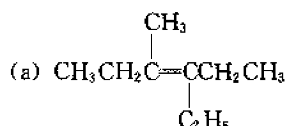
解 ☞ (a) 在乙烯中每个 C 都采用 sp^2 杂化，形成 3 个平面三角的 σ 键。5 个 σ 键(4 个 C—H 键，1 个 C—C 键)必须处在同一平面内；乙烯是一个平面分子，所有的键角都大约为 120°。

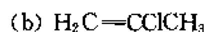
(b) 双键原子之间有 4 个电子，比只有两个电子的 C—C 单键原子之间相互靠得更近。因此，C=C 键(0.134nm)比 C—C 键(0.154nm)短。

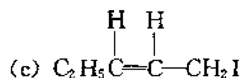
(c) 每个碳形成 σ 键的杂化轨道中 s 成分越多，电子就越靠近原子核，σ 键越短。这样，乙烯中 C—H 键长(0.108nm)比乙烷中的键长(0.110nm)更短，键越短，键就越强。

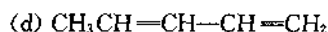
(d) 既然打断两个键比打断一个键要消耗更多的能量，那么在乙烯中 C=C 键能(611kJ/mol)比乙烷中 C—C 键能(348KJ/mol)大。然而，双键键能比两倍单键键能要少，这是由于 π 键比 σ 键更容易被打断的缘故。

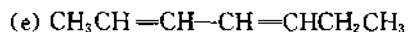
问题 6.4 下列烯烃哪一个表现出几何异构？写出其结构式并为其命名。







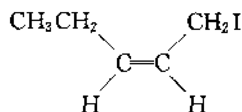




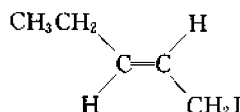
解 ☞ (a) 没有几何异构体，因为一个双键碳上有两个 C_2H_5。

(b) 没有几何异构体，一个双键碳上有两个 H。

(c) 有几何异构体，因为每个双键碳上都连有不同的取代基。

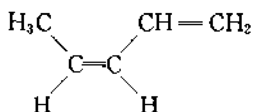


cis-或(Z)-1-碘-2-戊烯

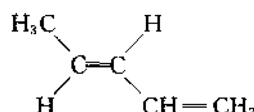


trans-或(E)-1-碘-2-戊烯

(d) 有两个几何异构体，因为每个双键碳上都有两个不同的取代基。

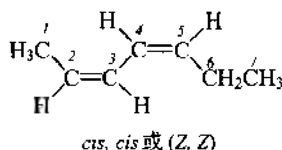


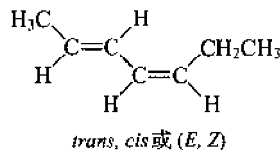
(Z)-1,3-戊二烯(*cis*)

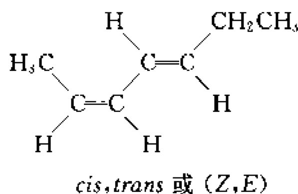


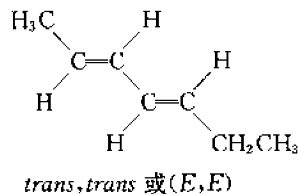
(E)-1,3-戊二烯(*trans*)

(e) 两个双键都满足立体异构条件，有 4 个 2,4-庚二烯非对映异构体。


cis, cis或(Z, Z)

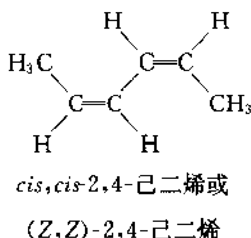

trans, cis或(E, Z)

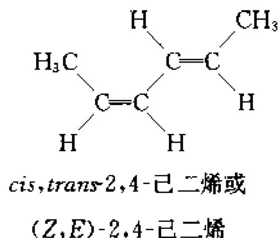

cis,trans 或 (Z,E)

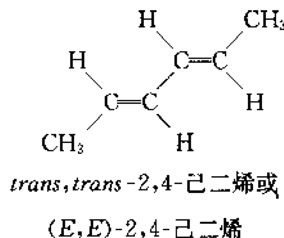

trans,trans 或(E,E)

注意:cis 和 trans 在被编号的键中按相同的顺序列出。

(f) 仅仅只有3个异构体,因为 cis-trans 和 trans-cis 几何异构体是相同的。

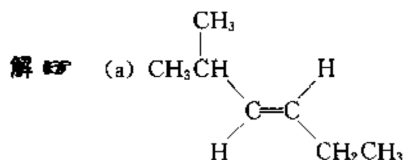

cis,cis-2,4-己二烯或 (Z,Z)-2,4-己二烯

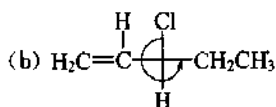

cis,trans-2,4-己二烯或 (Z,E)-2,4-己二烯

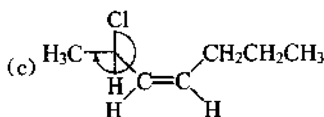

trans,trans-2,4-己二烯或 (E,E)-2,4-己二烯

问题 6.5 写出下列物质的结构式:(a)(*E*)-2-甲基-3-己烯(*trans*),(b)(S)-3-氯-1-戊烯,(c)(*R*),(*Z*)-2-氯-3-庚烯(*cis*)。

解





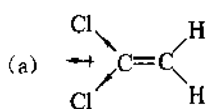


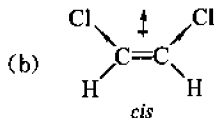
问题 6.6 比较烯烃和相应烷烃之间的沸点和溶解性。

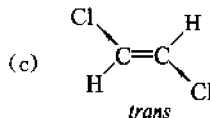
解 烯烃和烷烃都是非极性化合物,它们相应结构的分子量几乎相同,烯烃的沸点与相应烷烃的沸点相接近,并且每增加一个C原子,沸点增长近20度。两者都易溶于非极性溶剂,难溶于水。由于π键与 H_2O 分子间的吸引作用,某些低分子量的烯烃微溶于水。

问题 6.7 指出(a)1,1-二氯乙烯,(b)*cis* 和 *trans*-1,2-二氯乙烯中单个键和整个分子的偶极方向。

解 C—Cl单键的偶极用箭头标出。分子的净偶极用平分两个氯之间角度的箭头表示。C—H键偶极很小,可以忽略。

(a) 

(b) 
cis

(c) 
trans

在反式异构体中,C—Cl偶极矩相等,但方向相反,它们相互抵消,所以 *trans* 异构体净偶极矩为0。

问题 6.8 如何利用燃烧热比较烯烃几何异构体的稳定性?

解 异构烃的热力学稳定性是通过比较1mol烃燃烧生成 CO_2 和 H_2O 放出的热量(燃烧焓,$-\Delta H$)决定的。越稳定的异构体,它的 $-\Delta H$ 越小。相对来说,反式烯烃的 $-\Delta H$ 更小,因此它比顺式异构体更稳定。这一点可以通过使用一些化学试剂和紫外线,使顺式异构体放热($-\Delta H$)转化为反式的事实来说明。

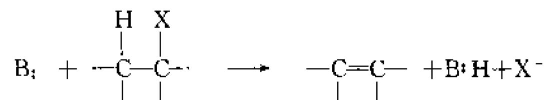
顺式异构体有更高的能量，是因为双键同一边的两烷基之间的排斥作用比反式异构体双键同一边的 H 和烷基排斥作用大。烷基越大，排斥作用越大，则顺式与反式异构体之间的能量差也越大。

6.3 烯烃的制备

1. 1,2-消除反应法

也叫β-消除法，它是烯烃的主要实验室制法，通过相邻两碳原子上消除两原子或取代基得到烯烃，也因此而得名。

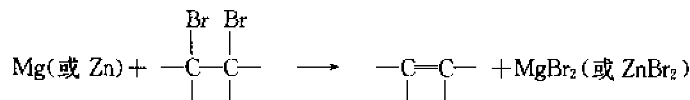
(a) 卤代烷消除卤化氢的反应



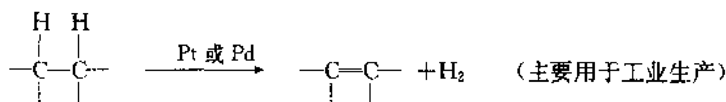
把 KOH 溶于乙醇中，经常作为碱的来源，碱($:B^-$)主要是指 $C_2H_5O^-$。

(b) 醇脱水反应

(c) 邻二卤代烷脱卤素反应



(d) 烷烃直接脱氢反应

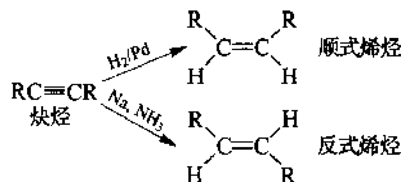


工业烯烃的主要来源是石油烃的裂解(见 4.4 节)。

在脱水和脱卤化氢的反应中，去 H 的优先顺序是 $3°>2°>1°$(**Saytzeff 规则**)，也就是常说的"越来越穷"。得出这一优先顺序的原因是因为：双键 C═C 上连的 R—越多，烯烃越稳定。按取代基对烯烃的稳定性影响降次排列为

$R_2C═CR_2 > R_2C═CHR > R_2C═CH_2$，　　$RCH═CHR > RCH═CH_2 > CH_2═CH_2$。

2. 炔烃部分还原反应



这些反应仅给出两种可能立体异构体中的一种，被称为是**立体选择性**的。在这里能更为明确地称为**非对应选择性**，因为这些立体异构体是非对映的。

问题 6.9　(a)在 2-氯丁烷脱卤化氢反应中，生成顺式 2-丁烯比生成反式 2-丁烯有更高的焓值，这种焓值是如何影响异构体的生成收率的？(b)用叔丁基取代二氯丁烷的甲基生成 $CH_3C(CH_3)_2CH_2CHClC(CH_3)_2CH_3$，这个结果对去卤化氢生成烯烃的几何异构体产物分配有何影响？

解 ☞　(a) 生成几何异构体的过渡态反映了异构体的相对稳定性。在顺式过渡态中，甲基之间有很大的排斥力，导致这种过渡态比反式过渡态有更高的活化焓。因此，生成反式异构体的可能性更大。

(b) 更为庞大的叔丁基之间的巨大排斥作用使这种顺式过渡态的活化焓 $H^{\ddagger}$ 大幅度增加，这时反

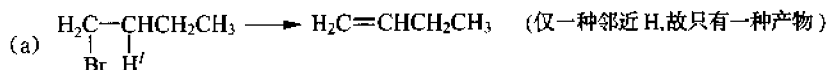
式异构体几乎成为惟一的产物了。

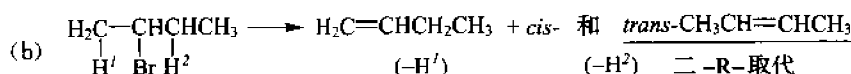
问题 6.10 在下列溴代烷去溴化氢生成烯烃的反应中，写出烯烃的结构式并用下画线指出主要产物。

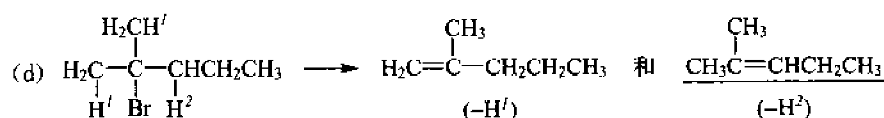
(a)1-溴丁烷 (b)2-溴丁烷 (c)3-溴戊烷 (d)2-溴-2-甲基戊烷

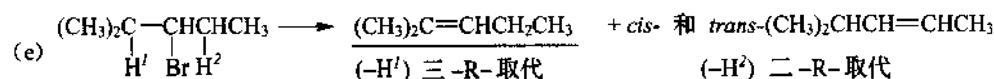
(e)3-溴-2-甲基戊烷 (f)3-溴-2,3-二甲基戊烷

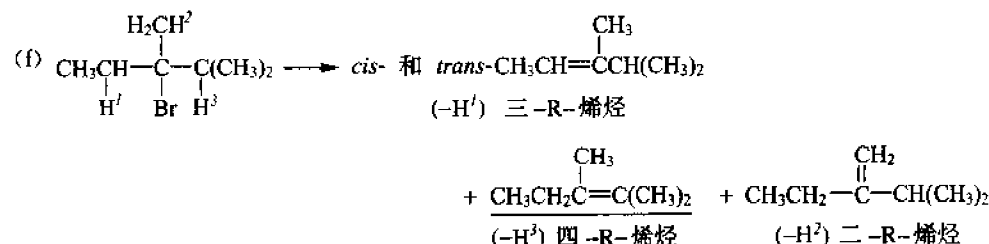
解 溴带走邻近的 C 原子上的一个 H 原子。





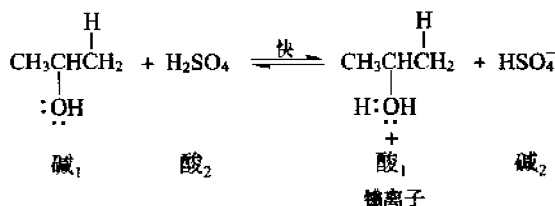




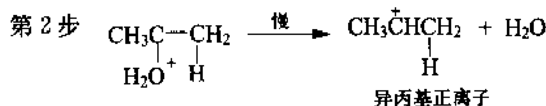


问题 6.11 (a)为 $CH_3CHOHCH_3$ 脱水反应提出一个反应机理。该反应经历一个 C 正离子中间体，反应中酸起催化作用，ROH 中的"O"像 H_2O 中的 O 一样，是碱性部位。(b)找出反应步骤中的慢反应速控步骤，并证明你的选择。(c)用过渡态解释醇反应活性次序：3°>2°>1°。

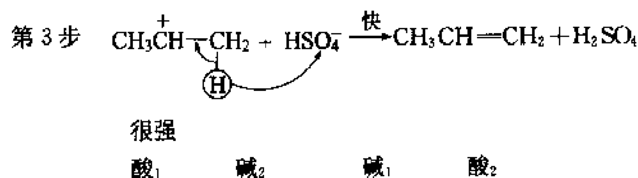
解 (a) 第 1 步



第 2 步



第 3 步



在第 3 步中，也可以乙醇分子代替 HSO_4^- 作为碱，生成 ROH_2^+。

(b)在第 2 步，碳正离子的形成是慢反应，因为这是一个产生缺电子的碳而生成高能量的碳正离子的异裂反应。

(c) 醇的反应活性反映在第 2 步速控步骤中过渡态起始碳正离子的稳定性(3°>2°>1°)。见图 6-2。

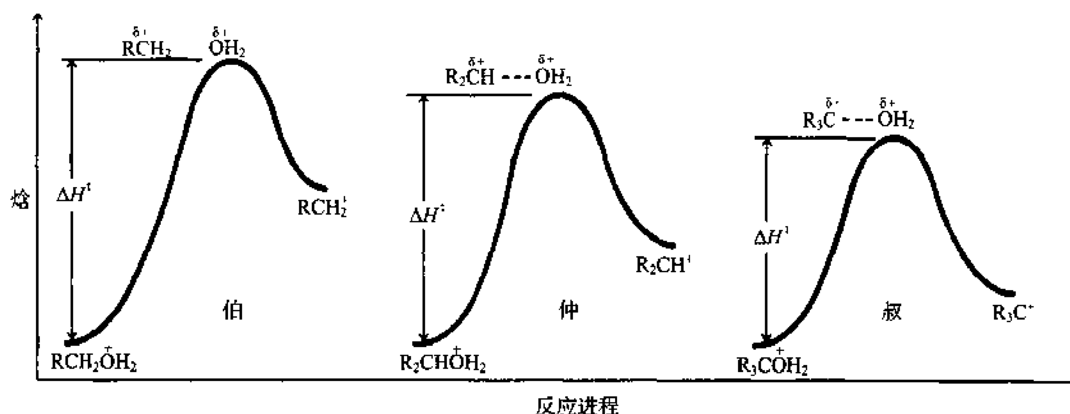
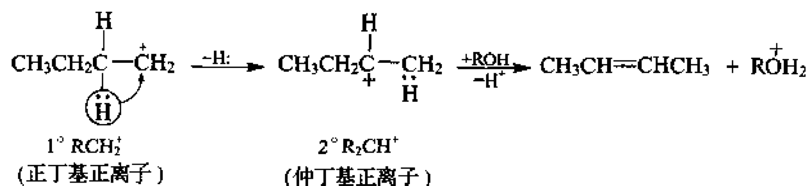


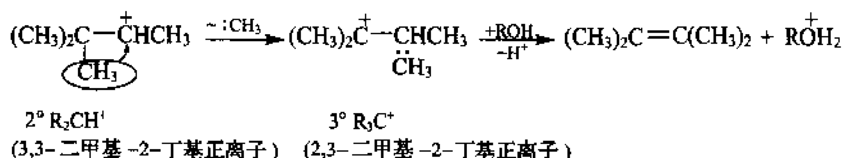
图 6-2

问题 6.12 解释下列醇脱水反应：(a)$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 的主产物为 $CH_3CH=CHCH_3$，而不是 $CH_3CH_2CH=CH_2$，(b)$(CH_3)_3CCHOHCH_3$ 的主产物为 $(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$。

解☞ (a) 像问题 6.11(a)中一样，反应中形成一个 C 正离子(R^+)，然后通过氢负离子转移，重排成一个更稳定的 $2°R_2CH^+$(用~H:表示，H 带一对成键电子发生迁移)。

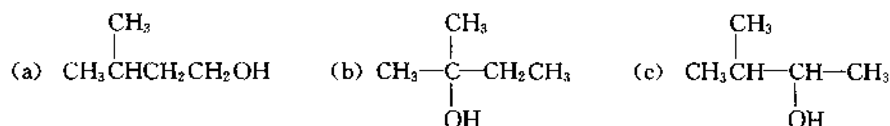


(b)所形成的 $2°R_2CH^+$ 进行甲基迁移(~:CH_3)形成更稳定的 $3°R_3C^+$。



碳正离子总是易于重排，特别是当重排后能形成更稳定的碳正离子。事实上，在离去基团(如 H_2O)尚未离去——甚至在碳正离子尚未完全形成时，烷基就可能开始迁移了。

问题 6.13 用 1 表示最难脱水，用 3 表示最易脱水。指出下列物质脱水的难易，并证明你的选择。



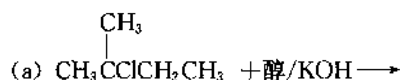
解☞ (a)1，(b)3，(c)2。脱水的难易主要看 R^+ 形成的难易，也就是 R^+ 的稳定性。3°醇(b)最易脱水，而 1°醇(a)最难脱水。

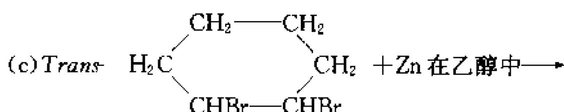
问题 6.14 给出与下列试剂反应生成 2-丁烯的反应物的结构式：(a)热浓 H_2SO_4；(b)KOH 醇溶液；(c)Zn 的醇溶液；(d)催化剂和 H_2。

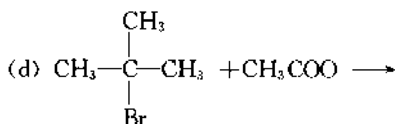
解☞ (a)$CH_3CHOHCH_2CH_3$　　(b)$CH_3CHBrCH_2CH_3$

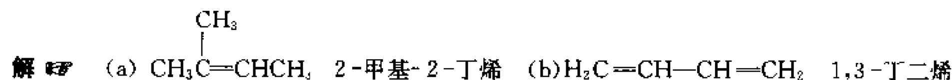
(c)$CH_3CHBrCHBrCH_3$　　(d)$CH_3C\equiv CCH_3$

问题 6.15 写出下列反应中主要有机产物的名称和结构式。



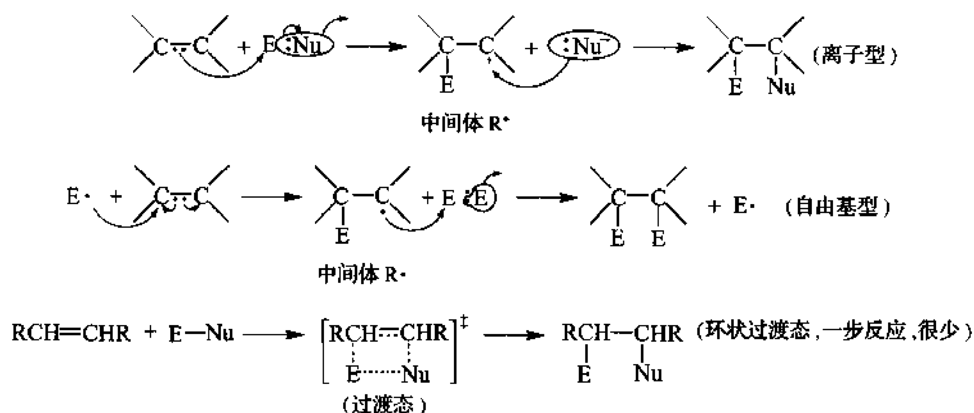






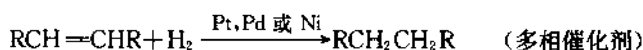
6.4 烯烃的化学性质

烯烃的双键能进行加成反应。烯烃的 π 电子是一个亲核部位，它与亲电试剂的反应按下列 3 种机理进行(见习题 3.37)：



烯烃的还原反应

1. 与 H_2 的加成反应

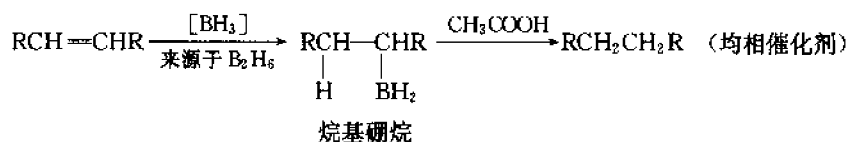


通过使用过渡金属配合物诸如铑的化合物 $Rh[P(C_6H_5)_3Cl]$(**Wilkinson 催化剂**)，在溶液中均相条件下 H_2 能与烯烃进行加成反应。加 H 的难易为

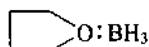
$$H_2C{=}CH_2>RCH{=}CH_2>R_2C{=}CH_2, RCH{=}CHR>R_2C{=}CHR>R_2C{=}CR_2$$

表明由于空间位阻使反应速率减小。

2. 硼氢化还原反应



化合物 BH_3 并不存在，稳定的硼烷是二硼烷 B_2H_6。在合成中，通常把 B_2H_6 溶于四氢呋喃(THF，一种环醚)中，形成 THF:BH_3络合物，



在 THF:BH_3中，BH_3 是活性试剂。

问题 6.16　已知下列烯烃的氢化热，$-\Delta H_h$（单位 kJ/mol）：1-戊烯，125.9；顺-2-戊烯，119.7；反-2-戊烯，115.5。(a)用焓图推导出关于烯烃稳定性的两条规则。(b) 2-甲基-2-丁烯的 ΔH_h 有利于推导出你的规律吗？(c)1-戊烯、顺-2-戊烯，反-2-戊烯相应的燃烧热 $-\Delta H_c$，分别为 3376，3369 和 3365kJ/mol，这些值与你的规律相一致吗？(d)2-甲基-2-丁烯的 $-\Delta H_c$ 对你的比较有帮助吗？(e)估计2-甲基-2-丁烯的 $-\Delta H_c$。

解 ☞　(a) 见图 6-3，ΔH_h 越低，烯烃越稳定。(1)双键 C 上含有烷基越多，烯烃越稳定，2-戊烯>1-戊烯；(2)反式异构体通常比顺式更稳定，体积相对庞大的烷基在反式异构中是反向排列的，而在顺式异构体中是同向排列的。

(b) 没有用处。用于比较的烯烃加氢的产物必须是相同的。

(c) 是一致的。燃烧焓最高预示它是最不稳定的。

(d) 有帮助。燃烧后，所有 4 种烯烃异构体生成的产物相同，为 CO_2 和 H_2O。

(e) 小于 3365 kJ/mol，因为该异构体是一个三取代烯烃，而 2-戊烯是二取代的。

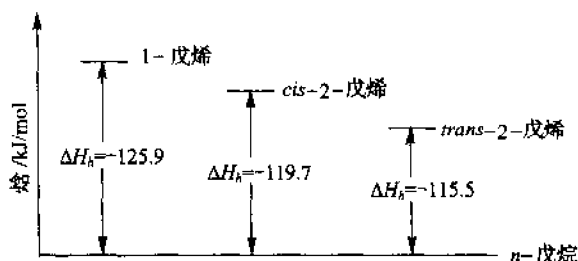
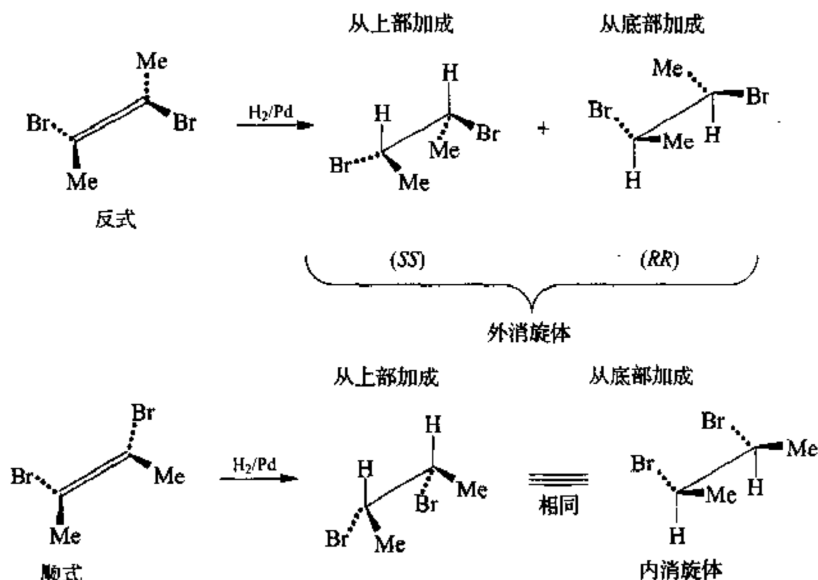


图 6-3

问题 6.17　如果反-$CH_3CBr{=}CBrCH_3$ 催化加氢得到外消旋体 *rac*-$CH_3CHBrCHBrCH_3$，而其顺式异构体催化加氢却得到内消旋产物，它们的立体化学如何？

解 ☞　在氢化反应中，2 个 H 原子以顺式立体选择地加在烯烃的 π 键上。



亲电加成反应

表 6-1 给出了极性试剂与乙烯亲电加成的结果。

表6-1

试剂		产物	
名称	结构	名称	结构
卤素(仅 Cl_2,Br_2)	X:X	二卤化乙烯	CH_2XCH_2X
氢卤酸	$\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{X}$	卤代乙烷	CH_3CH_2X
次卤酸	$\overset{\delta-}{X}:\overset{\delta-}{O}H$	卤代乙醇	CH_3XCH_2OH
硫酸(冷的)	$\overset{\delta-}{H}:\overset{\delta-}{O}SO_3OH$	硫酸乙酯	$CH_3CH_2OSO_3H$
水(稀,H_3O^+)	$\overset{\delta+}{H}:\overset{\delta-}{O}H$	乙醇	CH_3CH_2OH
硼烷	$H_2\overset{\delta+}{B}:\overset{\delta-}{H}$	三乙基硼烷	$[CH_3CH_2BH_2]\longrightarrow(CH_3CH_2)_3B$
过甲酸	$H:\overset{\delta+}{O}—\overset{\delta-}{O}\ \underset{\underset{O}{\Vert}}{C}H$	乙二醇	$[CH_2OHCH_2OCH]\longrightarrow HOCH_2CH_2OH$ (O)
乙酸汞水溶液	$\overset{\delta+}{H}g(\overset{\delta}{O}_2CCH_3)_2,H_2O$	乙醇	$H_2C—CH_2$ (HO, Hg—O—COCH₃) $\xrightarrow[NaOH]{NaBH_4}$ $H_2C—CH_2$ (HO, H)

问题 6.18 根据 Markovnikov(马尔可夫尼科夫)规则:正电荷部分如 HX 中的 H,加到含 H 较多的双键碳上("富者越富"),不对称试剂如 HX 加成到像丙烯这样的不对称烯烃时,请解释中间正离子的稳定性。

解 正离子越稳定(3°>2°>1°),过渡态的 $\Delta H^{\ddagger}$ 越低,生成越快(见图 6-4)。马氏加成被称为**区域选择性**反应,因为它们主要生成几种可能的结构异构体产物中的一种异构体。

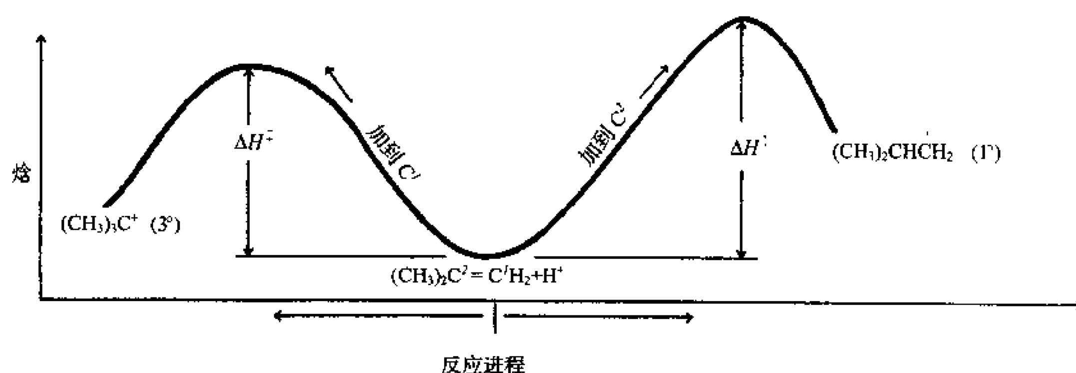
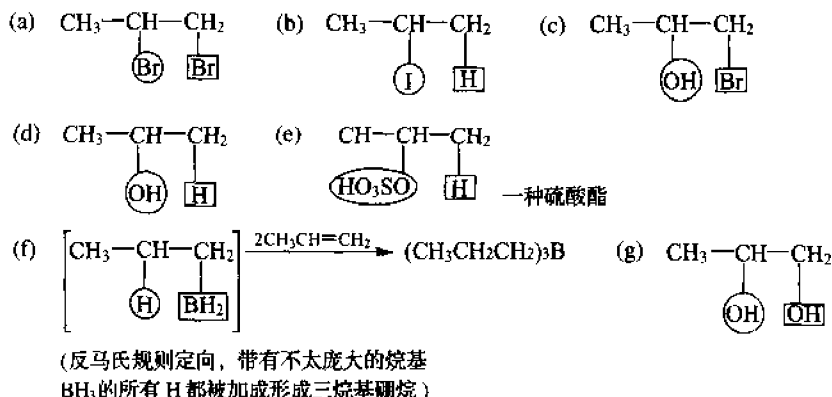


图6-4

问题 6.19 写出 $CH_3CH=CH_2$ 与下列物质反应所生成的主要有机物的结构式:(a)Br_2;(b)HI;(c)BrOH;(d)稀酸水溶液;(e)冷 H_2SO_4;(f)硼烷;(g)过甲酸(H_2O_2 和 HCOOH)。

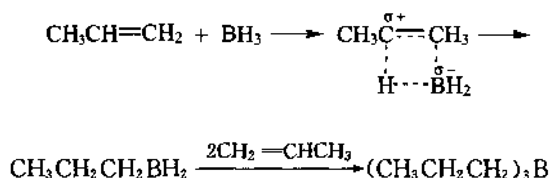
解 加成物的正电部分是一个亲电试剂(E^+),它与 $CH_3CH=CH_2$ 形成 $CH_3\overset{+}{C}HCH_2E$,而不是 $CH_3CHE\overset{+}{C}H_2$。然后亲核部分 $Nu:^-$ 与碳正离子形成一个键。

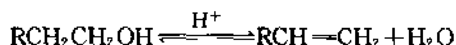
E^+ 用方框框起来,$Nu:^-$ 用圆圈圈起来。



问题 6.20　解释问题 6.19(f)中的反马氏规则定向。

解 ☞　BH_3 中缺电子的 B 是亲电部位，与作为亲核部位的 C=C 的 π 电子反应。大多数情况下，B 与含 H 较多的 C 成键，在这个例子中，就是终端 C。在这个键形成过程中，B 上的 H 就已经开始脱离 B，与此同时，该 H 又与双键另 2 个 C 开始成键，这样就形成了如方程所示的四中心过渡态。这一步的最终产物 $CH_3CH_2CH_2BH_2$（正丙基硼烷），同样地依次与其他两分子丙烯反应得到$(CH_3CH_2CH_2)_3B$。





该反应是立体选择性的和区域选择性的顺式加成反应。

问题 6.21　(a)什么规则用于醇脱水和烯烃水化的反应机理？(b)什么条件有利于脱水反应而不利于水化反应？

解 ☞　(a) 从微观角度讲，微观可逆规则认为，任何反应都是可逆的，而且可逆过程都经过相同的中间体和过渡态，但方向是相反的

$$RCH_2CH_2OH \xrightleftharpoons{H^+} RCH=CH_2 + H_2O$$

(b) 水浓度低、高温有利于醇脱水成烯，因为，挥发性的烯烃直接从反应混合物中分馏出来，从而改变了反应平衡。烯烃水化主要在低温和稀酸条件下进行，稀酸能给作为反应物的 H_2O 提供较高的浓度。

问题 6.22　为什么经常使用干燥的卤化氢而不是它的水溶液来从烯烃制备卤代烷？

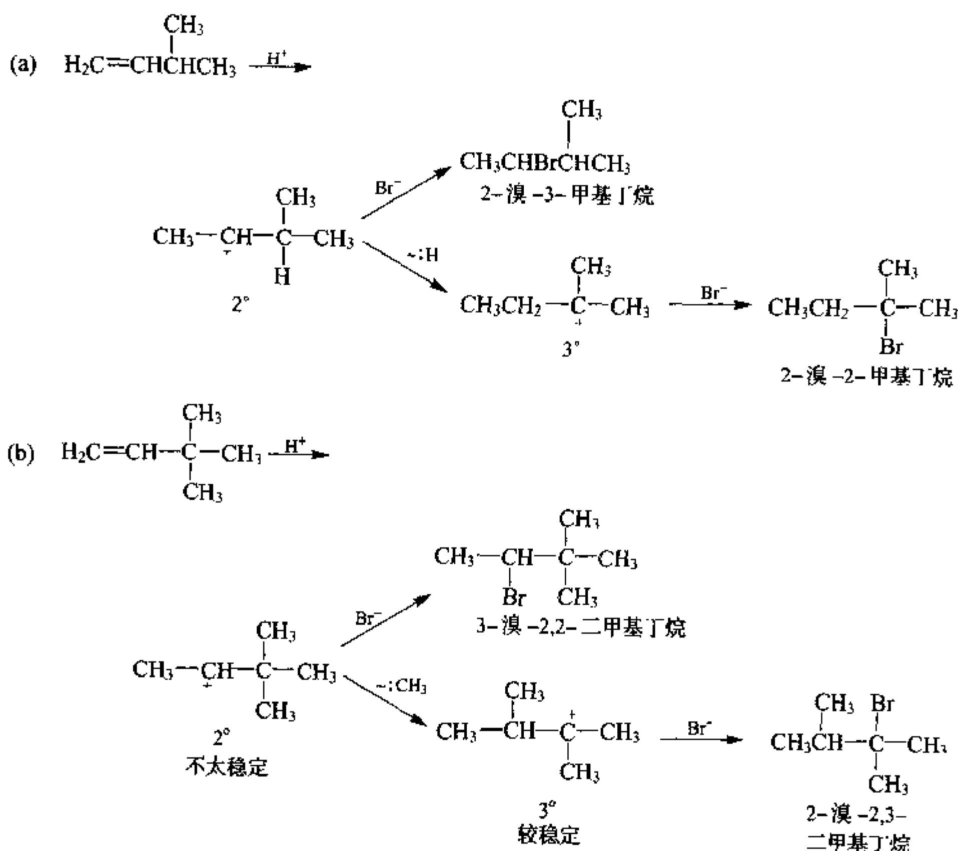
解 ☞　干燥的卤化氢是更强的酸，亲电性比它的水溶液强，而且水是亲核剂，它易于与 R^+ 反应得到醇。

问题 6.23　比较下列烯烃与氢卤酸发生加成反应的活性，并用反应活性增加的顺序排列：(a)$H_2C=CH_2$，(b)$(CH_3)_2C=CH_2$，(c)$CH_3CH=CHCH_3$。

解 ☞　反应活性直接与中间体 R^+ 的稳定性有关。异丁烯(b)是最具反应活性的，因为它形成 3°$(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_3$ 碳正离子。其次是 2-丁烯 (c)，它形成 2°$CH_3\overset{+}{C}HCH_2CH_3$ 碳正离子。乙烯是最不活泼的，它形成 1°$CH_3\overset{+}{C}H_2$ 碳正离子。反应活性增加的顺序是(a)< (c) < (b)。

问题 6.24　HBr 与一些烯烃加成形成预期的溴代烷和一些重排后形成的异构体混合物。扼要说明下列烯烃与 HBr 反应的机理，并写出产物结构式：(a)3-甲基-1-丁烯，(b)3,3-二甲基-1-丁烯。

解 ☞　无论如何生成，R^+ 能够发生 H:或 H_3C:(或其他烷基)迁移形成更稳定的 R'^+。

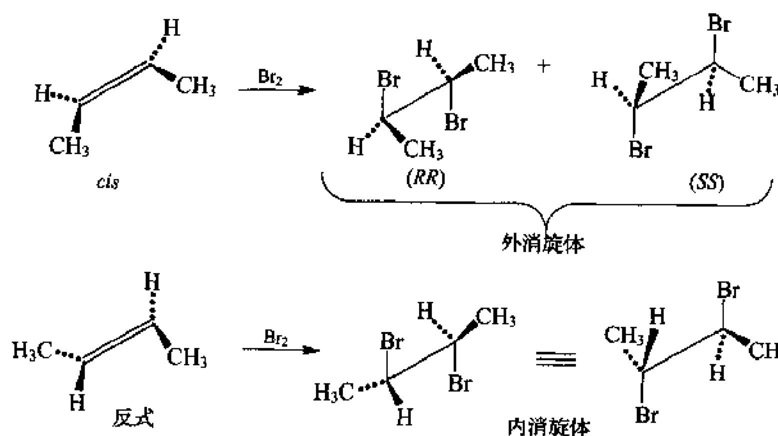


问题 6.25 比较并解释烯烃与 HCl,HBr,HI 加成时反应活性的相对大小。

解 反应活性主要依据在第一个控制步骤中 HX 贡献 H^+ 形成 R^+ 的能力。它们的酸性与反应活性为:HI>HBr>HCl。

问题 6.26 (a)对下列观察的结果,你能对 Br_2 与烯烃加成机理得出什么结论?(i)有 Cl^- 存在时,加成为邻二溴化物和一些可分离出来的邻溴氯化烷,但没有二氯化合物存在。(ii)与顺-2-丁烯反应仅生成2,3-二溴丁烷外消旋体。(iii)与反-2-丁烯反应仅生成2,3-二溴丁烷内消旋体。(b)为这些结果提出一个相符合的反应机理。

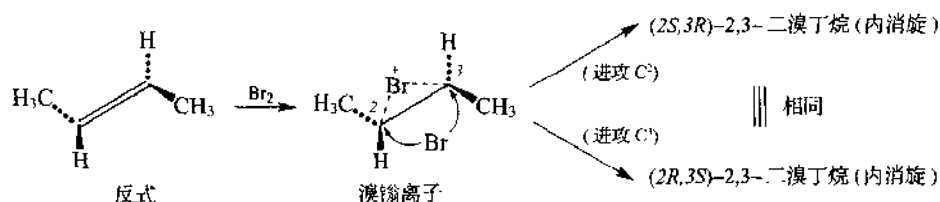
解 (a) (i)Br_2 是分两步加上来的,若 Br_2 是一步加上去的就没有溴氯烷的生成,而且在第一步必定是亲电试剂(Br_2 中是 Br^+)的加成,然后才是亲核试剂的加成,现在亲核试剂可能是 Br^- 也可能是氯离子。这就解释了为什么产物中必定含有至少一个 Br。(ii)一个 Br 从双键平面上面加成,而另一个从下面进行,这就是反式加成。既然 Br^+ 能从上面加成至双键 C 中任何一个,结果只能得到外消旋体。(iii)这证明是反式加成。



因为不同的立体异构体得到不同的立体化学产物,如 *cis*→外消旋体,*trans*→内消旋体,所以反应也是立体选择的。因为这种立体定向性,中间体不可能是自由碳正离子 $CH_3CHBr\overset{+}{C}HCH_3$,

否则从 *cis*-和 *trans*-2-丁烯形成相同的碳正离子，得到的产物也应是相同的。

(b)开放的碳正离子被环桥离子代替，这种环桥离子是 Br^- 与每一个双键碳部分成键(溴鎓离子)形成的。按照这种方式，起始物的立体化学差异性仍保留在中间体中。在第二步亲核试剂进攻桥基团的反面，产生一个反式加成产物。



Br_2 并未完全分离成 Br^+ 和 Br^-，更可能的是 π 电子进攻 Br 的正电性部分，作为一个阴离子取代另一个 Br(见图 6-5)。

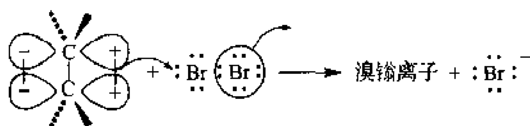
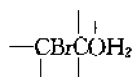


图 6-5

问题 6.27　烯烃与 Cl_2 或 Br_2 水溶液反应生成邻卤代醇，—CXOH。为该反应提出一个机理，并解释 Br_2 与 $(CH_3)_2C=CH_2$ 反应怎样得到 $(CH_3)_2COHCH_2Br$。

解 反应过程经过一个溴鎓离子[见问题 6.26(b)]，该溴鎓离子再与亲核剂 H_2O 反应得到

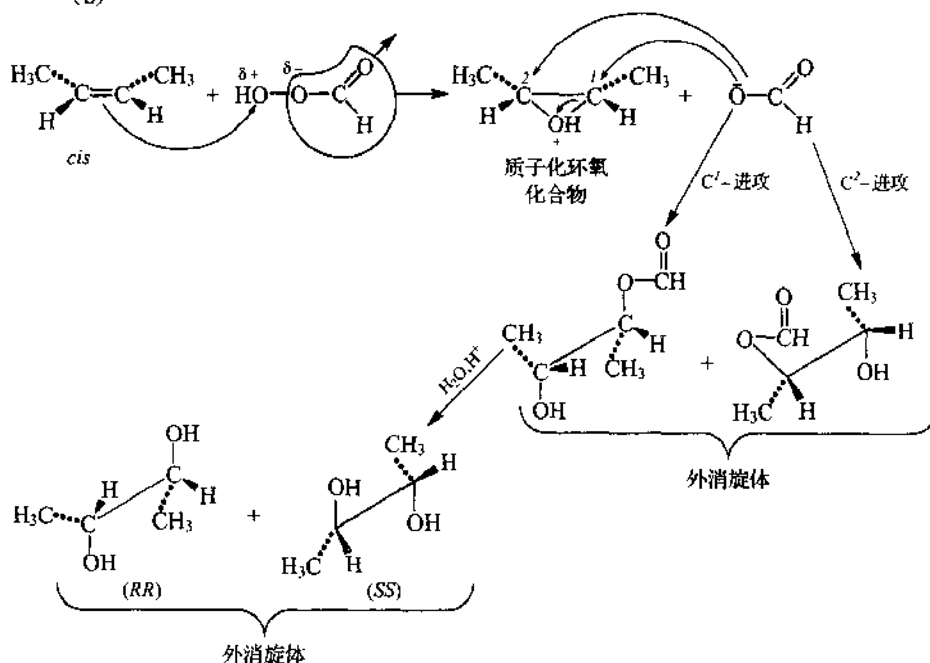


这个质子化的卤代醇脱去 H^+ 至溶剂中，得到卤代醇。由于碳和 Br 之间的部分成键，使 C 也带上了部分电荷 δ+。由此，因为 2-甲基丙烯的溴鎓离子在 3°碳上比在 1°碳上带有的部分正电荷更多，所以 H_2O 就进攻 3°碳，即得到上面的产物。一般的，X 总是加在含 H 较多的 C 上。如 Br_2 的加成一样是反式加成，因为 H_2O 是同从远离 Br 位置的那一边 C 原子成键的。

问题 6.28　(a)描述 *cis*-丁烯和 *trans*-丁烯分别与过甲酸作用形成外消旋二元醇和内消旋二元醇的立体化学；(b)为顺式-2-丁烯的反应提出一个机理。

解 (a) 该反应与 Br_2 的加成反应一样，是一个立体选择性的反式加成。

(b)

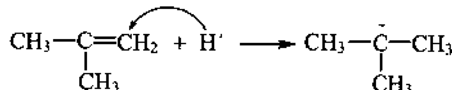


二聚作用和聚合作用

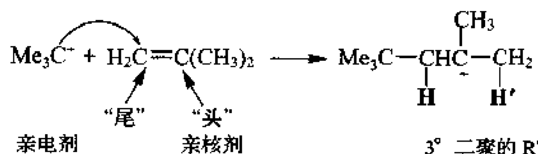
在合适条件下，碳正离子 R^+（由亲电试剂如 H^+ 或 BF_3 与烯烃加成制得）可以与另外的烯烃双键发生加成形成新的二聚的 R'^+。这里，R^+ 作为亲电剂而 C═C π 键作为亲核部位。R'^+ 然后失去一个 H^+ 得到烯烃的二聚体。

问题 6.29 (a)为异丁烯 $(CH_3)_2C═CH$ 的二聚作用提出一个机理。(b)为什么 $(CH_3)_3C^+$ 是加在尾部 C 而不是头部 C 原子上？(c)为什么 Brönsted 酸 H_2SO_4 和 HF 常可作为催化剂，而不使用 HCl，HBr 和 HI？

解 (a) 第 1 步



第 2 步



第 3 步 $R'^+—H^+ \longrightarrow Me_3C—CH═C(CH_3)_2$ （主要产物，Saytzeff 产物）

$R'^+—H'^+ \longrightarrow Me_3C—CH_2C(CH_3)═CH_2$ （次要产物，非 Saytzeff 产物）

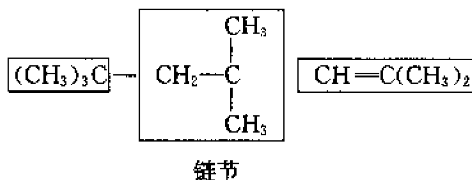
(b) 第 2 步是马氏加成，进攻尾部得到 $3°R'^+$；进攻头部得到的是较不稳定的 1°碳正离子 $^+CH_2C(CH_3)_2CMe_3$。

(c) 催化剂酸必须是有一个微弱亲核性的共轭碱，以避免 HX 加成 C═C。HCl、HBr 和 HI 共轭碱(Cl^-，Br^- 和 I^-)是很好的进攻 R^+ 亲核剂。

新形成的 R'^+ 也可以继续与另外的烯烃分子加成得三聚物，经历单分子或单体，反应一直进行，最终得到高分子量的分子——聚合物，烯烃的这种反应叫**链增长(加成)聚合反应**。在聚合物中反复出现的单元叫单体或**链节**，如果是至少两种不同的单体混合物发生聚合，则得到的产物叫**共聚物**。

问题 6.30 写出下列产物结构式：(a) $(CH_3)_2C═CH_2$ 的主要三聚烯烃，标出单体；(b) $CH_3CH═CH_2$ 的二聚烯烃[指出二聚 R^+]。

解 (a)



链节

单个化合单元在方框内

(b) $(CH_3)_2CHCH═CHCH_3$；$[(CH_3)_2CHCH_2\overset{+}{C}HCH_3]$

聚合作用的立体化学

丙烯聚合得到立体化学不同的聚丙烯，有不同的物理性质。

若链节上的 C 是手性 C，则有上百万个异构体，依据对聚合物长链上 Me(R)分支的不同排列分为 3 类(见图 6-6)。

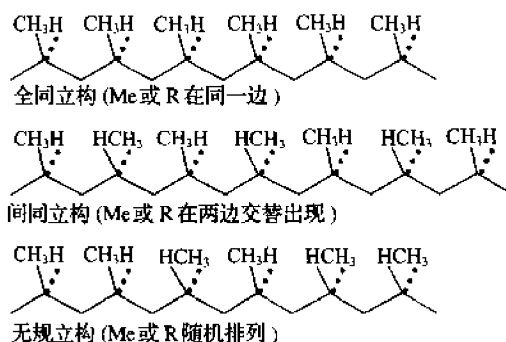
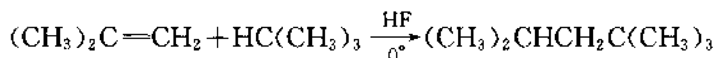


图 6-6

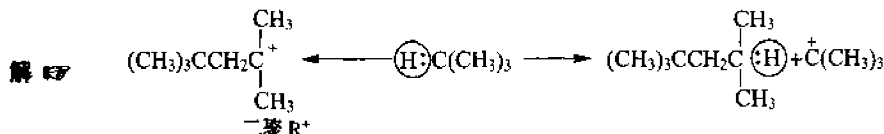
烯烃的加成



2,2,4-三甲基戊烷

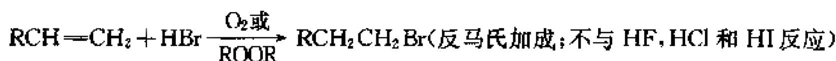
问题 6.31　为烷烃加成提出一个机理,它的关键步骤是分子内的**氢负离子**(H:)**迁移**。参见习题 6.29 第一步和第二步中,二聚 R^+ 的生成。

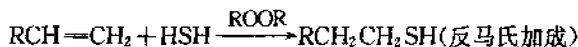
解

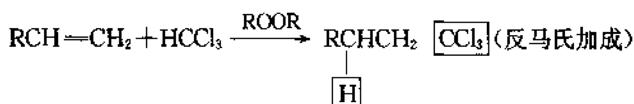


通过分子内 H:的迁移形成了$(CH_3)_3C^+$离子,它能加成到异丁烯的另一分子上,继续使链增长。通常 3°H 从 3°R 迁移,生成 $3°R^+$。

自由基的加成



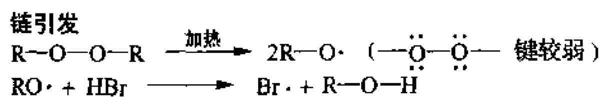




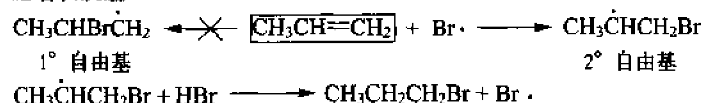
问题 6.32　为 HBr 中的溴自由基进攻烯烃形成更稳定的碳自由基加成的链增长反应提出一个机理。

解

链引发

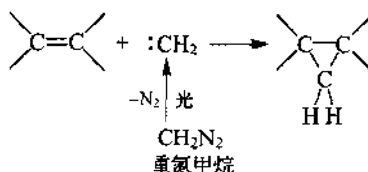


链增长反应



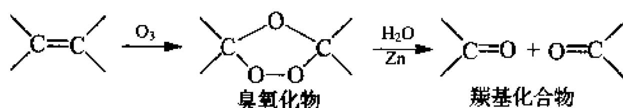
在第二步产生的溴自由基使链反应得以继续。

卡宾加成



裂解反应

臭氧分解



问题 6.33 写出下列物质进行臭氧分解的产物：(a) $H_2C=CHCH_2CH_3$；(b) $CH_3CH=CHCH_3$；(c) $(CH_3)_2C=CHCH_3$；(d)环丁烯；(e) $H_2C=CHCH_2CH=CHCH_3$。

为得到正确的结果，对于每一个双键C原子抹去"="键，加上"=O"，羰基化合物中C原子总数与在烯烃中的总数必须相等。

解 (a) $H_2C=O+O=CHCH_2CH_3$；

(b) $CH_3CH=O$，该烯烃是对称的，因而仅有一种羰基化合物；

(c) $(CH_3)_2C=O+O=CHCH_2CH_3$；

(d) $O=CHCH_2CH_2CH=O$，环烯烃仅得到二羰基化合物；

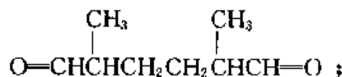
(e) $H_2C=O+O=CHCH_2CH=O+O=CHCH_3$，非环状多烯烃得到从终端双键形成的单羰基化合物和中间双键形成的二羰基化合物。

问题 6.34 推断下列烯烃的结构：

(a) 烯烃 $C_{10}H_{20}$ 经臭氧分解仅得到产物 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2CH_3$；

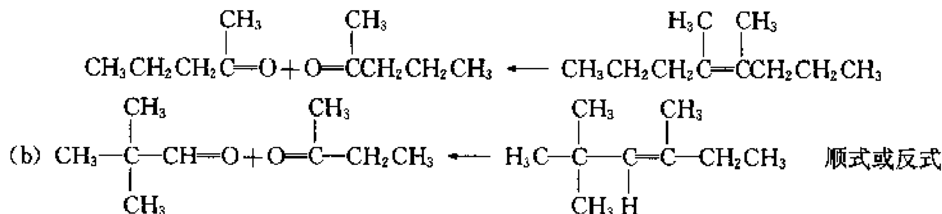
(b) 烯烃 C_9H_{18} 经臭氧分解得 $(CH_3)_3C\overset{H}{\overset{|}{C}}=O$ 和 $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3$；

(c) 化合物 C_8H_{14} 能加成 1mol H_2，经臭氧分解后得二醛化合物

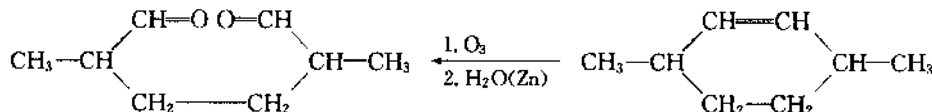


(d) 化合物 C_8H_{12} 能加成 2mol 的 H_2，经臭氧分解给出 2mol 的二醛化合物 $O=CHCH_2CH_2CH=O$；

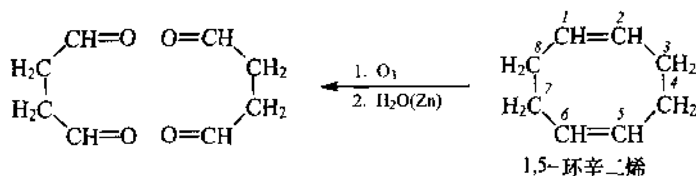
解 (a) 仅仅只有一种羰基化合物生成表明该烯烃是关于双键对称的。写出两个酮的结构式，使两个C=O相对，用双键取代两个O，就得到烯烃。



(c) C_8H_{14} 比它的相应烷烃 C_8H_{18} 少4个H，它有两个不饱和度：一个是双键C=C，因为它能加成1mol的 H_2；第二个不饱和度是一个环状结构。该化合物是一个环状烯烃，它的结构是通过两个相对的终端羰基确定的。

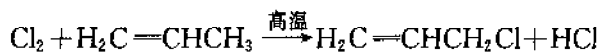


(d) 在 C_8H_{12} 与相同碳数的烷烃 C_8H_{18} 之间，6个H原子的差别显示出它有3个不饱和度。它能吸收2mol的 H_2，说明它有两个双键。第3个不饱和度是一个环状结构。把两分子产物的两个C=O相对写出时，就可看出这个化合物是环二烯。

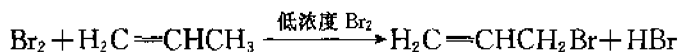


6.5 烯丙位的取代反应

烯丙位的碳是一个与双键C相连的碳原子；其上连着的H原子称为烯丙氢。

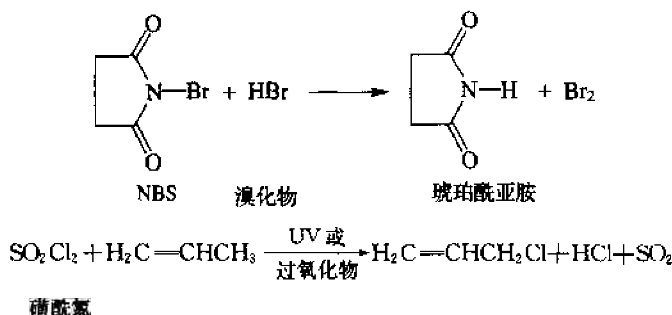


$$Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{高温}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl$$



$$Br_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow{\text{低浓度 } Br_2} H_2C{=}CHCH_2Br + HBr$$

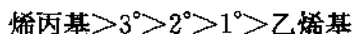
低浓度的溴来自于 N-溴丁二酰亚胺(NBS)。



$$SO_2Cl_2 + H_2C{=}CHCH_3 \xrightarrow[\text{过氧化物}]{\text{UV 或}} H_2C{=}CHCH_2Cl + HCl + SO_2$$

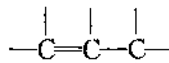
磺酰氯

这些卤代反应类似于烷烃的自由基取代反应(见4.4节)。去H反应活性为

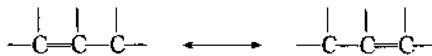


烯丙基>3°>2°>1°>乙烯基

问题6.35 用(a)共振论和(b)离域 π 轨道重叠(非定域)理论解释烯丙型自由基的异常稳定性。



解 (a) 写出两个相等的共振式：



因此，烯丙型自由基有一个相当大的共振能(见2.7节)，所以它是相当稳定的。

(b) 烯丙单元中3个碳都是采用 sp^2 杂化，每个碳都有1个 p 轨道处在一个共同的平面内(见图6-7)，这3个 p 轨道相互重叠，共同形成了一个离域 π 系统，也就是这个单电子发生离域。这种离域使烯丙型自由基异常稳定。

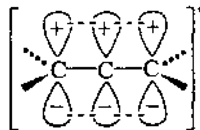
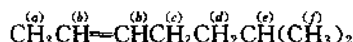


图6-7

问题6.36 指出 $CH_3CH{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ 中H的类型(如3°，烯丙型等)，并表示出它们对Br·的反应活性，用(1)表示反应活性最高，(2)表示反应活性其次等。

解 标出结构式中的H为



$$\overset{(a)}{C}H_3\overset{(b)}{C}H{=}\overset{(b)}{C}H\overset{(c)}{C}H_2\overset{(d)}{C}H_2\overset{(e)}{C}H(\overset{(f)}{C}H_3)_2$$

其中：(a)1°，烯丙型(2)；(b)乙烯型(6)；(c)2°，烯丙型(1)；(d)2°，(4)；(e)3°，(3)；(f)1°，(5)。

6.6 烯烃化学小结

制备

1. 卤代烷去卤化氢

RCHXCH$_3$, RCH$_2$CH$_2$X + alc. KOH

2. 醇脱水反应

RCHOHCH$_3$, RCH$_2$CH$_2$OH + H$_2$SO$_4$，加热

3. 邻二卤代烷去卤反应

RCHXCH$_2$X+Zn

4. 烷烃直接脱氢

RCH$_2$CH$_3$,加热,Pt/Pd

5. 炔烃的还原

R—C≡CH + H$_2$
或 Na/C$_2$H$_5$OH

→ RCH═CH$_2$

性质

1. 加成反应

(a) H$_2$的加成反应

多相加成 H$_2$/Pt → RCH$_2$CH$_3$

均相加成 $H_2 \xrightarrow{Rh(PPh_3)_3Cl}$ RCH$_2$CH$_3$

化学试剂加成 (BH$_3$), CH$_3$CO$_2$H → RCH$_2$CH$_3$

(b) 极性机理

+ X$_2$ → RCHXCH$_2$X (X = Cl, Br)
+ HX → RCHXCH$_3$
+ X$_2$, H$_2$O → RCH(OH)CH$_2$X
+ H$_2$O $\xrightarrow{H^+}$ RCH(OH)CH$_3$
+ H$_2$SO$_4$ → RCH(OSO$_3$H)CH$_3$
+ BH$_3$, H$_2$O$_2$ + NaOH → RCH$_2$CH$_2$OH
+ 稀、冷 KMnO$_4$ → RCH(OH)CH$_2$OH
+ 热 KMnO$_4$ → RCOOH + CO$_2$
+ R′CO$_3$H $\xrightarrow{-H^+}$ RCH—CH$_2$（环氧，—O—）
+ RCO$_3$H, H$_3$O$^+$ → RCH(OH)CH$_2$OH
+ HF, HCMe$_3$ $\xrightarrow{0℃}$ RCH$_2$CH$_2$CMe$_3$
+ O$_3$, Zn, H$_2$O → RCH═O + CH$_2$═O

(c) 自由基机理

+ HBr → RCH$_2$CH$_2$Br
+ CHCl$_3$ → RCH$_2$CH$_2$CCl$_3$
+ H$^+$ 或 BF$_3$ → 聚合物

2. 烯丙型取代反应

R—CH$_2$—CH═CH$_2$ + X$_2$ $\xrightarrow[或UV]{\Delta}$

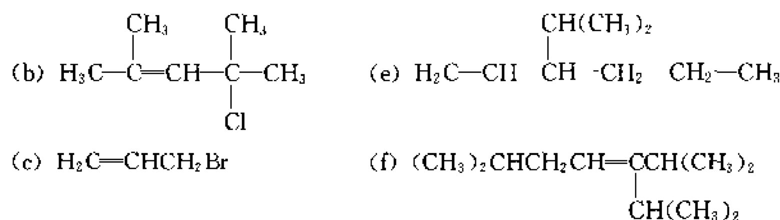
R—CHX—CH═CH$_2$

补 充 问 题

问题 6.37 写出下列物质的结构式：

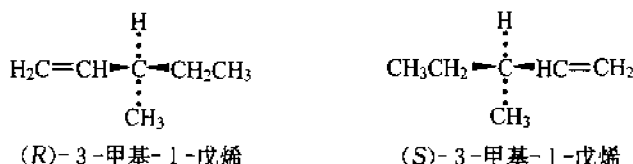
(a) 2,3-二甲基-2-戊烯
(b) 4-氯-2,4-二甲基-2-戊烯
(c) 烯丙基溴
(d) 2,3-二甲基环己烯
(e) 3-异丙基-1-己烯
(f) 3-异丙基-2,6-二甲基-3-庚烯

解 (a) H$_3$C—C(CH$_3$)═C(CH$_3$)—CH$_2$—CH$_3$　(d) 环己烯环上带两个 CH$_3$（2,3-位）



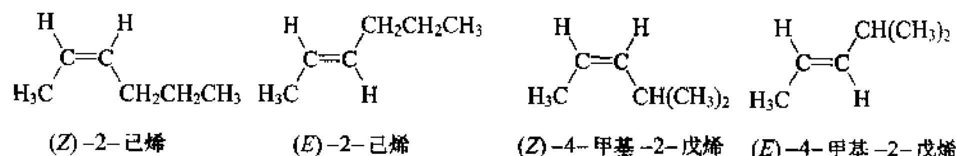
问题 6.38 (a)写出分子式为 C_6H_{12} 的烯烃立体异构体的所有结构式，并用系统命名法命名。(b)指出哪一种烯烃燃烧热最小(是最稳定的)，哪一个最不稳定？

解 ☞ (a) 对于一个有立体异构体的分子，它必定是手性的或有几何异构体，或者二者都存在。C_6H_{12} 有 5 个这样的构造异构体。既然双键碳不可能是手性的，余下的 4 个碳中必定有一个是手性的，那就意味着有一个仲丁基连着 C═C。对映体为



(R)-3-甲基-1-戊烯　　(S)-3-甲基-1-戊烯

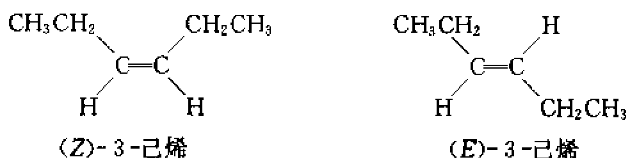
分子中若有一个终端 ═CH_2，则它不可能有几何异构体。所以双键必定在中间，当在 C^2 和 C^3 之间时，它有 3 个以上的立体异构体：



(Z)-2-己烯　(E)-2-己烯　(Z)-4-甲基-2-戊烯　(E)-4-甲基-2-戊烯

(E)-3-甲基-2-戊烯　　(Z)-3-甲基-2-戊烯

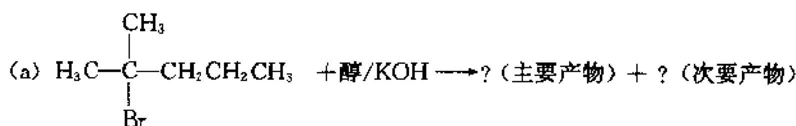
当双键在 C^3 和 C^4 之间时，立体异构体为

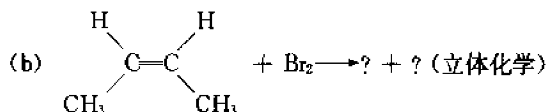


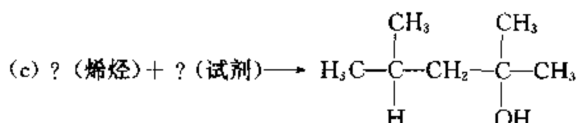
(Z)-3-己烯　　(E)-3-己烯

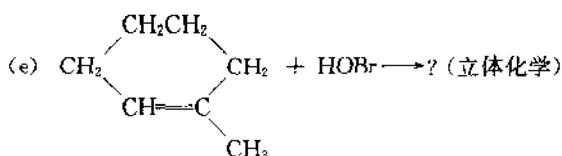
(b)3-甲基-2-戊烯每个双键 C 上都有 3 个 R 基团，因而它比只有两个基团的异构体稳定。E 型异构体是更稳定的，因为它的 2 个较小的甲基相邻，而 Z 型的异构体是甲基与更大的乙基相邻。3-甲基-1-戊烯是最不稳定的，因为它双键上 R 基团最少，仅有一个。在余下的异构体中反式比顺式更为稳定，因为相对大的 R 基团在双键的反面，这样分得更开一些。

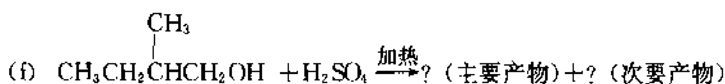
问题 6.39 写出下列用“?”标出的有机物的结构式，并表示出所要求处的立体化学。







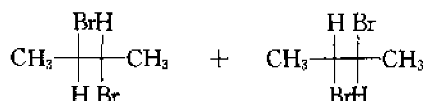




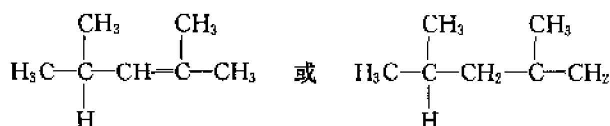
解 (a)

主要产物：有3个R在C=C上　次要产物：仅有两个R在C=C上

(b) 反式加成到一个顺式非对映体上得到一外消旋混合物



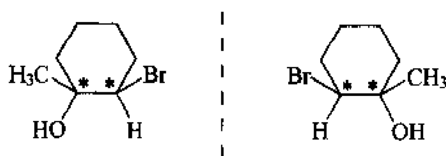
(c) 3°醇通过下列烯烃的酸催化水合形成：



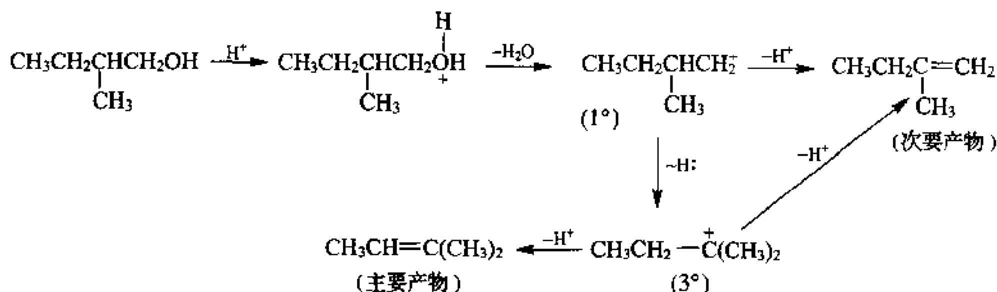
试剂是稀的 H_2SO_4 水溶液。

(d) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CBr_3$。

(e) 在极性马氏加成中，正电部分的 Br 加到含有 H 的 C 上。这个加成是反式加成，因此，Br 是与 OH 呈反式而与 CH_3 处于顺式，产物为外消旋体：



(f) 产物的生成过程如下：



问题 6.40 画出 Br_2 与一个烯烃加成的反应进程-焓图。

解 参见图 6-8。

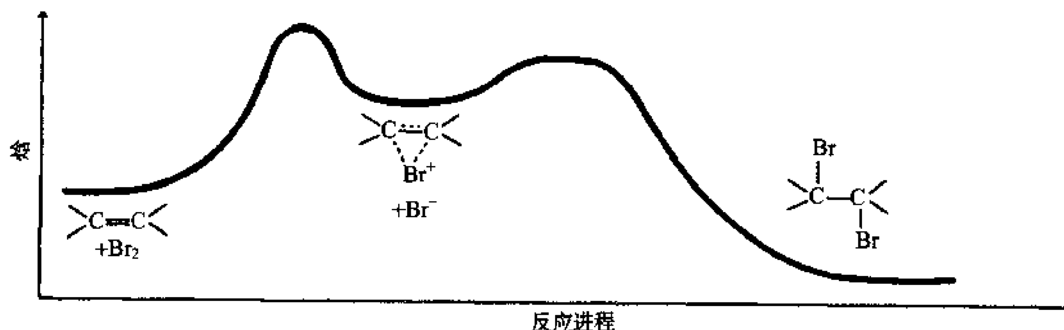
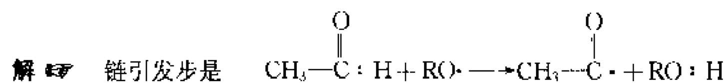


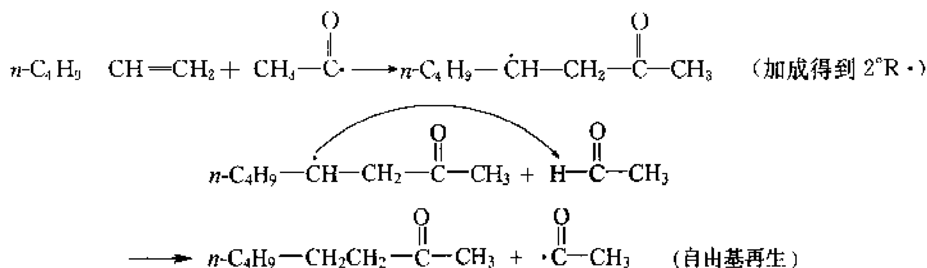
图 6-8

问题 6.41　$CH_3CH{=}O$与1-己烯自由基催化($RO\cdot$)加成生成甲基正己基酮，写出其链引发和链增长两步反应。

解　链引发步是

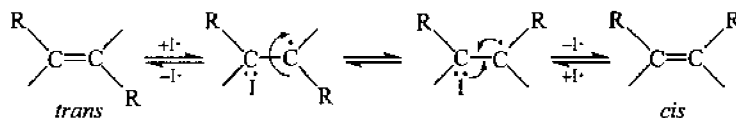


链增长步是



问题 6.42　用I_2与烯烃几何异构体加热会发生顺式和反式相互转化，为该反应提出一个自由基反应机理。

解　I_2有很低的解离能(151kJ/mol)，受热易生成$I\cdot$。$I\cdot$与C=C加成生成碳自由基。生成的碳自由基能绕它的σ键自由旋转，形成不同的构象。然而C—I键也较弱(235 kJ/mol)，在这些条件下自由基又会失去$I\cdot$重新形成双键，因而两种构象形成顺反两种异构体混合物。



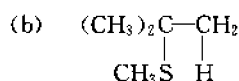
问题 6.43　为下列极性加成反应产物写出结构式：

(a) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3+I{-}Cl\longrightarrow ?$　　(b) $(CH_3)_2C{=}CH_2+HSCH_3\longrightarrow ?$

(c) $(CH_3)_3N^+{-}CH{=}CH_2+HI\longrightarrow ?$　　(d) $H_2C{=}CHCF_3+HCl\longrightarrow ?$

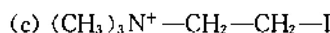
解　(a) $(CH_3)_2C$ⒸlCH[I]CH_3　在$\overset{\delta+}{I}{-}\overset{\delta-}{Cl}$中，I的电负性比Cl低，因而加在含H较多的C上。

(b)



H比S的电负性更小，$\overset{\delta+}{H}{-}\overset{\delta-}{S}CH_3$。

(c) $(CH_3)_3N^+{-}CH_2{-}CH_2{-}I$

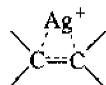


N上的正电荷使相邻正电荷失去稳定，因而$(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2\overset{+}{C}H_2$比$(CH_3)_3\overset{+}{N}\overset{+}{C}HCH_3$更稳定，加成是反马氏的。

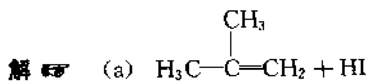
(d) $ClCH_2CH_2CF_3$，CF_3这个具有很强吸电子能力的基团使相邻的正电荷失去稳定，所以得到的是$\overset{+}{C}H_2CH_2CF_3$中间体，而不是$CH_3\overset{+}{C}HCF_3$。

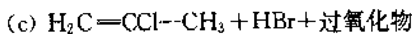
问题 6.44　解释下列结果：(a) Br_2与丙烯在C_2H_5OH中反应，得到的不仅是$BrCH_2CHBrCH_3$而且还有$BrCH_2CH(OC_2H_5)CH_3$；(b)异丁烯与CCl_4进行过氧化物催化加成反应比1-丁烯具有更高的反应活性；(c)水中有Ag^+盐存在能增大烯烃的溶解性。

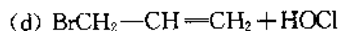
解　(a) 主要是因为$CH_3CH_2\ddot{O}H$与Br^-一样都能作为亲核试剂与溴鎓离子中间体反应，因而生成两种产物；(b)生成的自由基中间体越稳定，则该烯烃更具有反应活性，$H_2C{=}CHCH_2CH_3$被$\cdot CCl_3$加成得2°$Cl_3CCH_2\dot{C}HCH_2CH_3$自由基是不稳定的，相反，$H_2C{=}C(CH_3)_2$反应得到更为稳定的3°自由基$Cl_3CCH_2\dot{C}(CH_3)_2$；(c) Ag^+与烯烃通过p-$d\pi$键配位，得一像溴鎓离子一样的离子，但比溴鎓离子稳定得多。

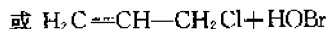


问题 6.45　写出生成下列反应产物的烯烃和反应试剂的结构式：(a) $(CH_3)_3CI$，(b) CH_3CHBr_2，(c) $BrCH_2CHClCH_3$，(d) $BrCH_2CHOHCH_2Cl$。

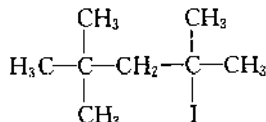








问题 6.46 写出下列合成反应在合理的收率下的必要步骤，需标明可能用到的无机试剂和溶剂：(a)1-氯戊烷合成 1,2-二氯戊烷；(b)1-氯戊烷合成 2-氯戊烷；(c)1-氯戊烷合成 1-溴戊烷；(d)1-溴丁烷合成 1,2-二羟基丁烷；(e)氯化异丁基合成

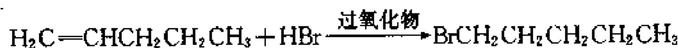


解 ☞ 合成反应最好的办法是记住起始物用反推法进行反推。

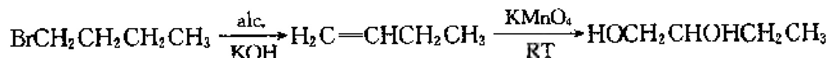
(a) 需要得到的是邻二氯化物，可以通过用 Cl_2 与合适的烯烃反应制得。烯烃反过来是用起始物脱去氯化氢制得。

(b) 为了得到较纯的产物，向(a)中制得的 1-戊烯加 HCl。

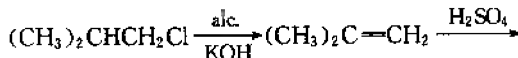
(c) 1-戊烯[见(a)]与 HBr 进行反马氏加成。

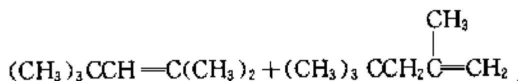


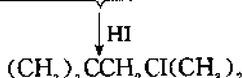
(d) 邻二醇是通过烯烃轻度氧化制得的。



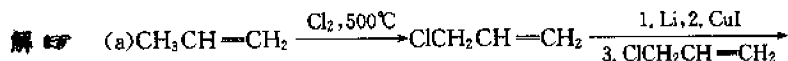
(e) 产物比起始物多一倍的 C。产物中的 C 骨架相当于$(CH_3)_2C=CH_2$ 的二聚体骨架。

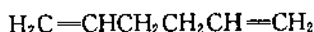


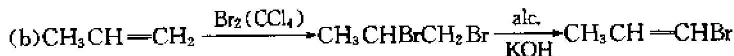




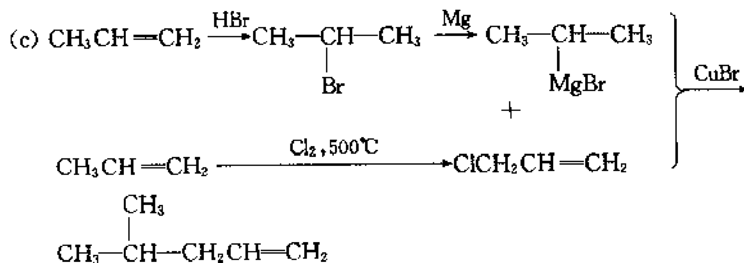
问题 6.47 如何实现丙烯向下列物质的转化：(a)1,5-己二烯；(b)1-溴丙烯；(c)4-甲基-1-戊烯。





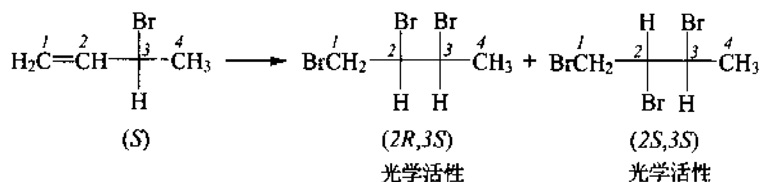


(少量 $CH_3CBr=CH_2$ 生成是因为—CH_2Br 的 2°H 的酸性比 —CHBr 的 3°H 酸性更强)

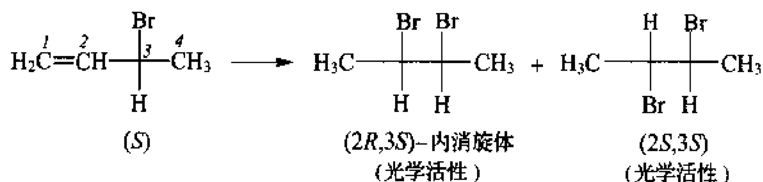


问题 6.48 (a)Br_2 与(*S*)-$\overset{1}{H_2C}=\overset{2}{C}H\overset{3}{C}HBr\overset{4}{C}H_3$加成，请给出产物的费歇尔投影式，并标明产物的 *R*、*S* 构型和说明产物是否具有光学活性；(b)用 HBr 代替 Br_2 重做(a)题。

解 ☞ (a) C^2 变成手性 C，而 C^3 构型不变，产生 1,2,3-三溴丁烷的两个光学活性非对映体。把 H 放在垂直线上，写出结构式。

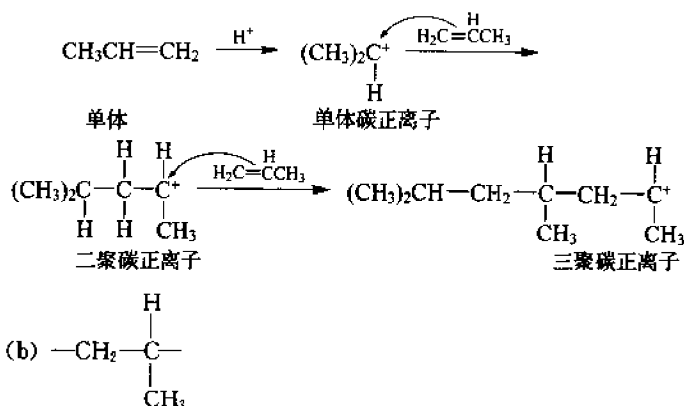


(b)2,3-二溴丁烷有非对映体。



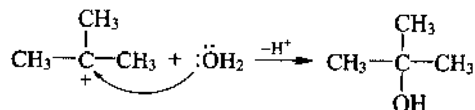
问题 6.49　聚丙烯能够通过酸催化丙烯聚合得到。(a)写出开始的 3 个步骤,(b)指出重复单体(链节)。

解 ☞　(a)

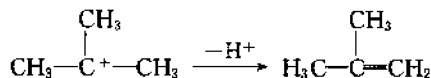


问题 6.50　列出碳正离子的 5 类反应并各举一例。

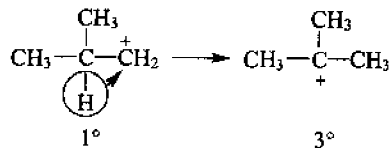
解 ☞　(a) 与亲核试剂化合



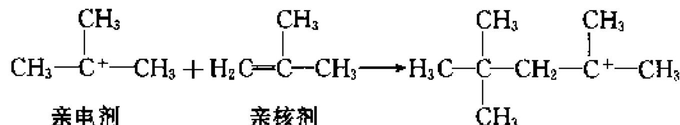
(b)作为强酸,失去相邻的 H 成烯烃



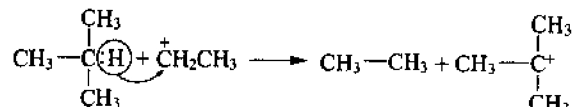
(c)重排为更稳定的 C 正离子



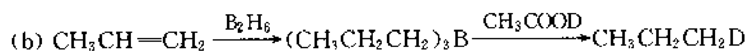
(d) 再加成一分子的烯烃得到分子量更大的碳正离子



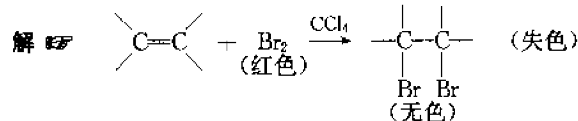
(e) 可在烷烃叔位移去:H(氢负离子迁移)

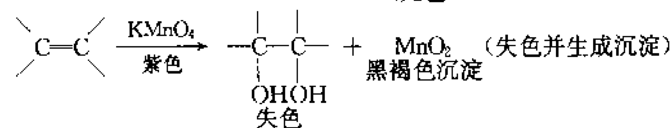


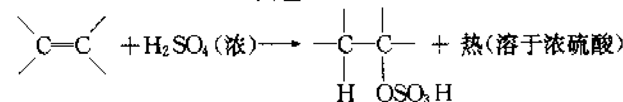
问题 6.51　从丙烯开始,制备(a)CH_3CHDCH_3;(b)$CH_3CH_2CH_2D$。

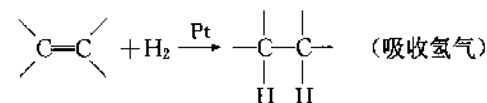


问题 6.52 用4种简便的化学方法鉴别烯烃和烷烃。



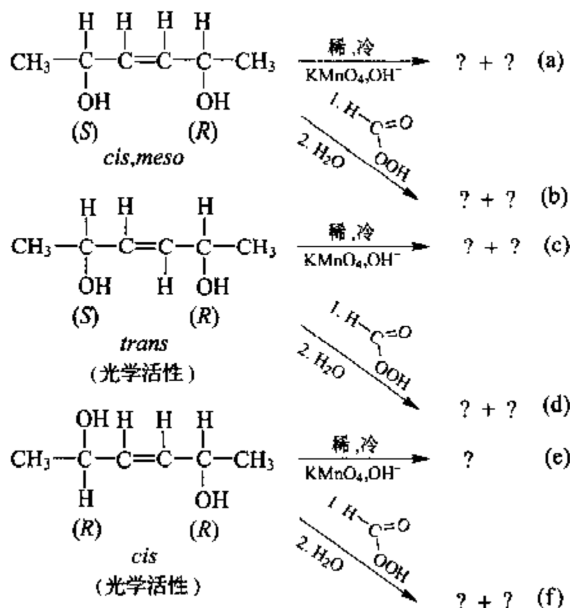




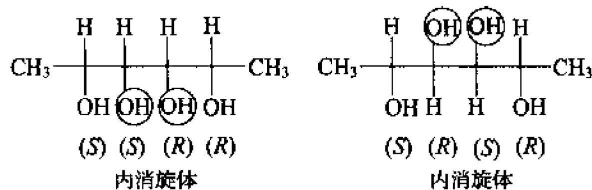


烷烃对上面的测试都不反应。

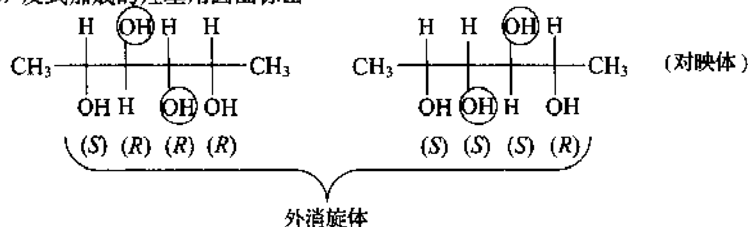
问题 6.53 指出四羟基产物的构型,立体化学和 R、S 构型。



解 (a) 顺式加成的羟基用圆圈标出



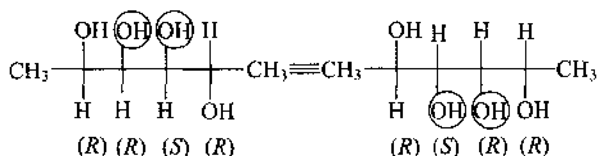
(b) 反式加成的羟基用圆圈标出



(c) 顺式加成，与(b)产物相同

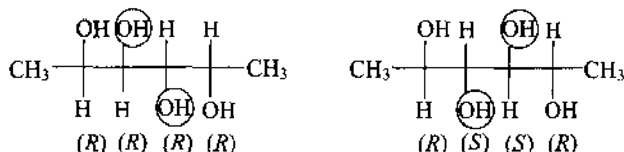
(d)顺式加成，与(a)产物相同

(e)顺式加成，



生成一个光学活性的立体异构体。

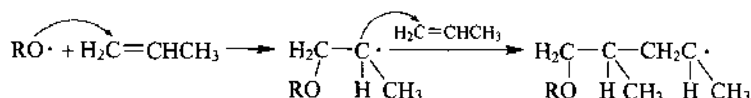
(f)反式加成，



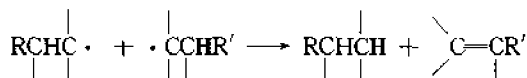
生成两个光学活性的非对映体。

问题 6.54 描述烯烃的(a)自由基诱导和(b)阴离子诱导的聚合反应，(c)什么类型的烯烃能进行阴离子诱导的聚合反应？

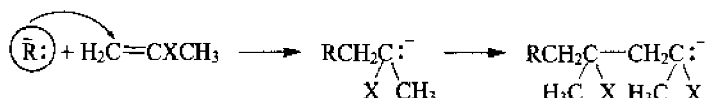
解 (a) 见问题 6.32 中初始自由基 RO·的形成，RO·按马氏规则进行加成：



当长链的终端 C 自由基与另一个长链终端 C 自由基反应(化合)时，RC·+R′C·⟶RC—CR′，聚合反应就终止。当两个长链自由基终端发生歧化反应时，链终止也会发生。一个 C 从另一个链上的 C 夺取一个 H，在一个链末端形成烷烃，在另一个链末端形成烯烃：

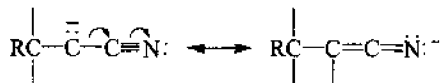


(b) 典型的阴离子是 C 阴离子，$R:^-$，来源于有机金属锂化物或 Grignard 金属有机化合物。



这类型聚合反应也会产生立体化学产物。

(c) 既然烯烃不易发生阴离子加成反应，它必须有官能团(诸如—CN 或 O═COR′)连在 C═C 上以稳定负电荷，才能进行反应。



问题 6.55 烯烃在酸性 $KMnO_4$ 作用下发生氧裂作用，C═C 双键的两个 C 各在一分子中处于最高氧化态。写出下列化合物得到的氧裂化产物：(a) $H_2C{=}CHCH_2CH_3$，(b) (*E*)-或-(*Z*)-$CH_3CH{=}CHCH_3$，(c) $(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_3$。

解 (a) $H_2C{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CO_2 + HOOCCH_2CH_3$ (由 $H_2C{=}$ 得到 CO_2)

(b) $CH_3CH{=}CHCH_3 \xrightarrow{KMnO_4} CH_3COOH + HOOCCH_3$ (由 $RCH{=}$ 得到 RCOOH)

(c) $H_3C{-}C(CH_3){=}CHCH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{KMnO_4} H_3C{-}C(CH_3){=}O + HOOCCH_2CH_2CH_3$

(由 $R_2C{=}$ 得到 $R_2C{=}O$)

第7章 卤代烃

7.1 概述

卤代烃的通式为RX，R是一个烷基或取代烷基，X是任意的卤素原子(F，Cl，Br和I)。

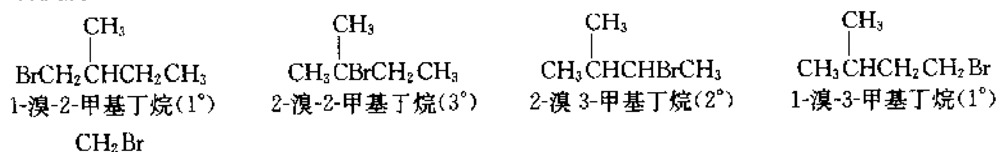
问题7.1 写出下列物质所有异构体的结构式并用IUPAC法命名：(a)$C_5H_{11}Br$，把这些异构体按3°，2°，1°分类；(b)$C_4H_8Cl_2$，指出是偕二卤代烷还是邻二卤代烷。

解 ☞ 对于母体烃的每种异构体，用X取代每一类型的一个H。写出正确的IUPAC命名以避免重复。

(a) 母体烃是异构的戊烷。正戊烷$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$有3个单溴化物，如下所示：

这种分类是基于结构性质：RCH_2Br为1°，R_2CHBr为2°，R_3CBr为3°。

异戊烷$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$，有4个异构体：

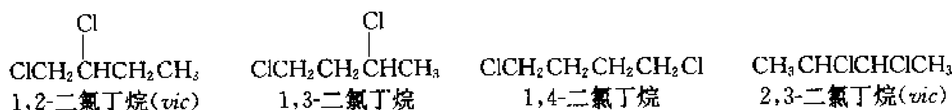


$CH_3CH(CH_2Br)CH_2CH_3$ 也是1-溴-2-甲基丁烷，在C^2上的两个甲基是等同的。

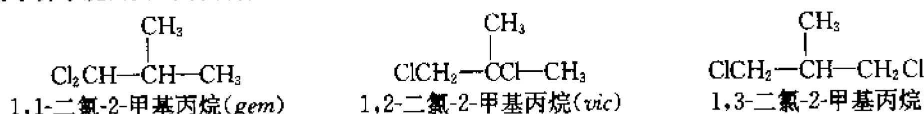
新戊烷的12个H是相同的，仅有一个单溴取代物，$(CH_3)_3CCH_2Br$(1°)，1-溴-2，2-二甲基丙烷。

(b) 对于二氯丁烷，先将两个氯放在直链的同一个C上，由此得到的二氯丁烷称为偕二氯化物：

然后将氯放在不同的C上，Cl在相邻C原子上的异构体中是邻二氯化物：



对于异丁烷，有以下异构体：



问题7.2 比较并解释卤代烃RX和它的母烷烃RH之间在(a)偶极矩，(b)沸点，(c)密度和(d)水中溶解度方面的差异。

解 ☞ (a) 因为C—X键是极性的，所以RX有更大的偶极矩；(b)因为RX的分子量更大，极性也更大，因而有更高的沸点；(c)RX有较重的X原子，所以它的密度也较相应的烷烃大。其密度由高至低排列的顺序为：RI>RBr>RCl>RF；(d)RX和RH一样，都不溶于水，但由于某些卤代烃能产生氢键，RX相对来说微易溶一些：

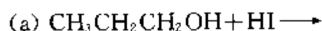
这种效应对于氟代烃RF是最大的。

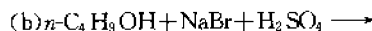
7.2 RX的合成

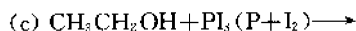
1. 烷烃直接用Cl_2和Br_2卤化(见4.4节)。
2. 用醇(ROH)与HX或PX_3(X＝I，Br，Cl)制得；用醇与$SOCl_2$反应制得(主要方法)。
3. 用HX加成烯烃制得(见6.4节)。
4. 用X_2(X＝Br，Cl)与烯烃反应制得*vic*-二卤化物(见6.4节)。

5. $RX + X'^- \longrightarrow RX' + X^-$（卤素交换）。

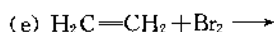
问题 7.3　写出下列反应结果：


(a) $CH_3CH_2CH_2OH + HI \longrightarrow$


(b) $n\text{-}C_4H_9OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow$


(c) $CH_3CH_2OH + PI_3(P+I_2) \longrightarrow$

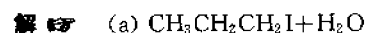
(d) $(CH_3)_2CHCH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow$

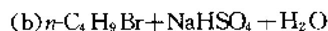

(e) $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow$

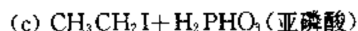
(f) $CH_3CH{=}C(CH_3)_2 + HI \longrightarrow$

(g) $CH_3CH_2CH_2Br + I^- \longrightarrow$

解 ☞

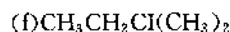

(a) $CH_3CH_2CH_2I + H_2O$

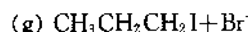

(b) $n\text{-}C_4H_9Br + NaHSO_4 + H_2O$


(c) $CH_3CH_2I + H_3PHO_3$（亚磷酸）

(d) $(CH_3)_2CHCH_2Cl + HCl(g) + SO_2(g)$

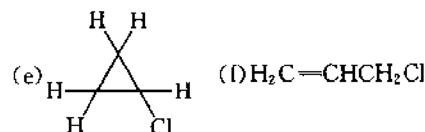
(e) H_2CBrCH_2Br


(f) $CH_3CH_2CI(CH_3)_2$

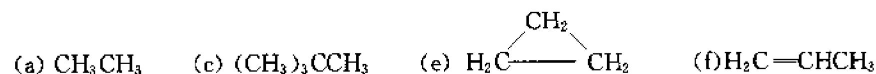

(g) $CH_3CH_2CH_2I + Br^-$

问题 7.4　下列哪种氯化物可用相应烃经光催化单氯化以高产率制得？

(a) CH_3CH_2Cl　(b) $CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$　(c) $(CH_3)_3CCH_2Cl$　(d) $(CH_3)_3CCl$

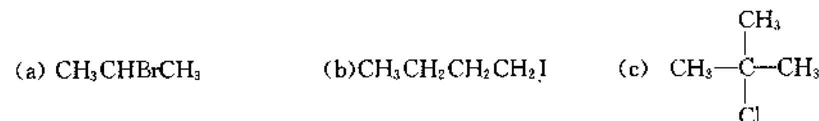

(e)（环丙基氯）　(f) $H_2C{=}CHCH_2Cl$

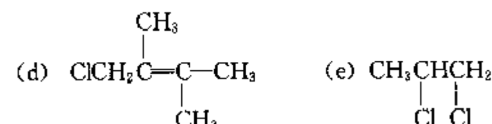
解 ☞　为了得较好的产率，母体烃上的所有参与反应的 H 必须是等同的，以下几种烃符合这一要求：


(a) CH_3CH_3　(c) $(CH_3)_3CCH_3$　(e) 环丙烷　(f) $H_2C{=}CHCH_3$

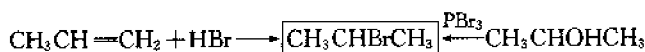
尽管(f)，丙烯中的 H 是不同的，但 CH_3 上的 3 个烯丙 H 比双键 C 上惰性的乙烯基 H 的反应活性高得多。对于(b)和(d)，产物的母体分别是 $CH_3CH_2CH_2CH_3$ 和 $(CH_3)_3CH$，它们都不只一种类型的 H，得到的产物只能是混合物。

问题 7.5　从烃或醇制备：

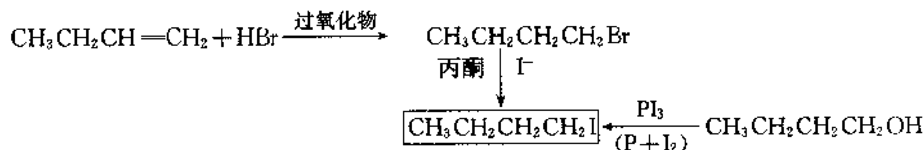

(a) $CH_3CHBrCH_3$　(b) $CH_3CH_2CH_2CH_2I$　(c) $(CH_3)_3CCl$


(d) $ClCH_2C(CH_3){=}C(CH_3)CH_3$　(e) $CH_3CHClCH_2Cl$

解 ☞　(a) 由两条路径制得：

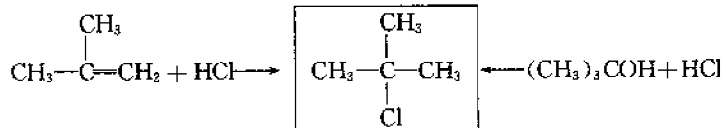

$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow \boxed{CH_3CHBrCH_3} \xleftarrow{PBr_3} CH_3CHOHCH_3$

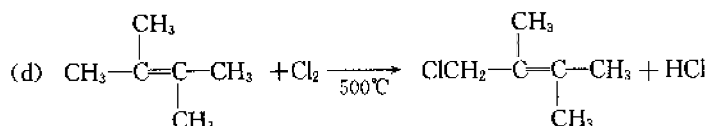
(b) 由两条路径制得：

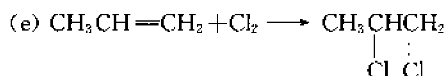

$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{过氧化物} CH_3CH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow[丙酮]{I^-} \boxed{CH_3CH_2CH_2CH_2I} \xleftarrow[(P+I_2)]{PI_3} CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

HI 不能进行反马氏自由基加成。

(c) 由两条路径制得：


$CH_3C(CH_3){=}CH_2 + HCl \longrightarrow \boxed{(CH_3)_3CCl} \longleftarrow (CH_3)_3COH + HCl$

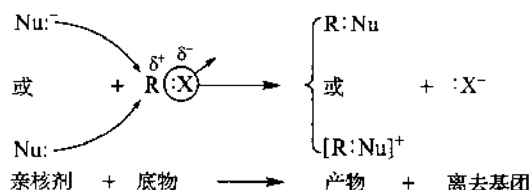

(d) $CH_3C(CH_3){=}C(CH_3)CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500℃} ClCH_2C(CH_3){=}C(CH_3)CH_3 + HCl$



7.3 化学性质

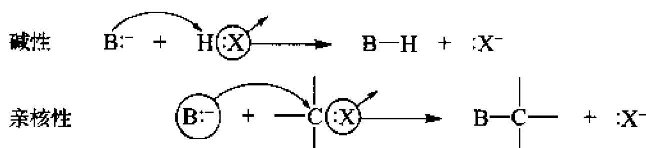
卤代烷主要发生$\overset{\delta-}{C}—\overset{\delta-}{X}$极性键异裂反应。

亲核取代



X 的 Brönsted 碱性越弱，它越易离去，则 RX 越具有反应活性。既然卤素离子 X^- 碱性大小次序为：$I^-<Br^-<Cl^-<F^-$，则 RX 的反应活性应该是 RI>RBr>RCl>RF。

亲核取代的平衡有利于 Brönsted 碱弱的一边；强的 Brönsted 碱取代弱的 Brönsted 碱。在给定的底物 C 上取代反应的速率主要看进攻碱的亲核性大小。碱性与亲核性的差异如下：



问题 7.6 从下列亲核取代反应的相对速率可以得出碱性与亲核性的什么规律？

(a) $OH^- \gg H_2O$ 和 $NH_2^- \gg NH_3$　(b) $H_3C:^- > \ddot{O}H^- > \ddot{F}:^-$

(c) $:\ddot{I}:^- > :\ddot{Br}:^- > :\ddot{Cl}:^- > :\ddot{F}:^-$　(d) $CH_3O^- > OH^- > CH_3COO^-$

解 ☞ (a) 碱比它的共轭酸的亲核性强。

(b) 周期表中，从左至右，碱性与亲核性是直接相关的——都是递减的。

(c) 周期表同一族中，由上至下，碱性和亲核性刚好相反，亲核性逐渐增加，而碱性逐渐减小。

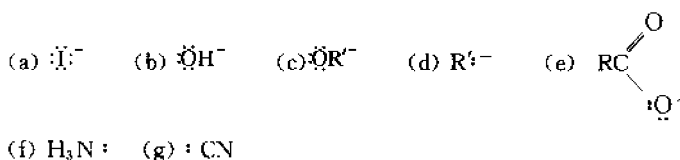
(d) 当亲核部位和碱性部位是同一原子时(这里指 O)，亲核性与碱性是一致的。

由于原子越大价电子越易于远离原子核，受原子核的作用越弱，就越易于与 C 成键，所以会出现问题 7.6(c)的次序。另外，价电子层越易于变形(诱导极化)，较大的原子越易于接近 C 原子，这种性质叫**可极化性**。原子越大，可极化性越强的物质(如 I,Br,S,P 等)，表现出的亲核性越强；它们被称为**软碱**。原子越小，可极化性越弱的物质(如 N,O,F 等)，亲核性也越弱；它们被称为**硬碱**。

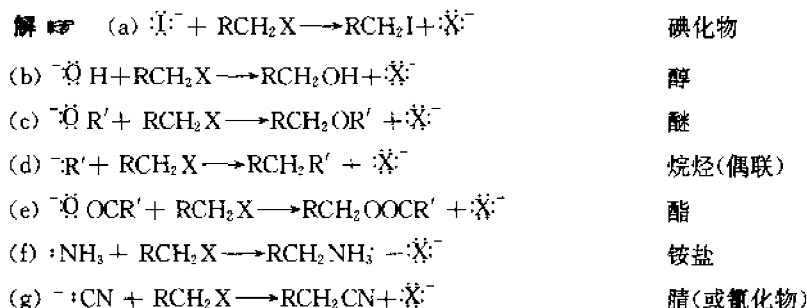
问题 7.7 解释为什么在非极性、弱极性非质子和极性质子溶剂中会出现问题 7.6(c)中的反应活性次序；而在极性非质子溶剂中则刚好相反？

解 ☞ 在非极性和弱极性非质子溶剂中，$:Nu^-$ 的盐是以离子对(离子簇)形式存在的，在这种离子对中，周围的阳离子使阴离子失去了反应活性，因为对于相同的阳离子，阴离子越小，离子对越强，如 F^-；阴离子越大，离子对越弱，如 I^-。所以，X^- 的反应活性随阴离子体积减小而减弱。在极性质子溶剂中，氢键可降低 X^- 的反应活性，卤原子越大，氢键越弱，而反应活性越强。极性非质子溶剂仅仅溶剂化阳离子，而留下自由且不受束缚的阴离子，使所有的阴离子反应活性都增强。但是，阴离子越小，这种作用越强，因此，习题 7.6(c)中的次序刚好相反。

问题 7.8 写出下列阴离子与 RCH_2X 反应的方程式并在产物中按官能团分类。



(f) $H_3N:$　(g) $:CN$



解 ☞ (a) $:\ddot{I}:^- + RCH_2X \longrightarrow RCH_2I + :\ddot{X}:^-$　　碘化物

(b) $^-:\ddot{O}H + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OH + :\ddot{X}:^-$　　醇

(c) $^-:\ddot{O}R' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OR' + :\ddot{X}:^-$　　醚

(d) $^-:R' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2R' + :\ddot{X}:^-$　　烷烃(偶联)

(e) $^-:\ddot{O}OCR' + RCH_2X \longrightarrow RCH_2OOCR' + :\ddot{X}:^-$　　酯

(f) $:NH_3 + RCH_2X \longrightarrow RCH_2NH_3^+ + :\ddot{X}:^-$　　铵盐

(g) $^-:CN + RCH_2X \longrightarrow RCH_2CN + :\ddot{X}:^-$　　腈(或氰化物)

问题 7.9　CH_3COO^-，$C_6H_5O^-$ 和 $C_6H_5SO_3^-$ 阴离子共轭酸的 pK_a 分别为 4.5、10.0 和 2.6，试比较它们作为离去基团时的反应活性。

解 ☞　最易离去的基团是碱性最弱的基团，即 $C_6H_5SO_3^-$；最不易离去的基团是 $C_6H_5O^-$，它的碱性最强。

磺酸基是极好的离去基团，它比卤化物更好。最好的离去基团之一是 $CF_3SO_3^-$，离去时反应活性比 Br^- 强 10^8 倍，叫三氟甲磺酸。

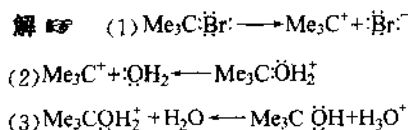
1. S_N1 和 S_N2 机理

这是亲核取代反应的两个主要机理，列在表 7－1 中。

表 7－1

	S_N1	S_N2
步骤	2 步：(1) $R:X \xrightarrow{慢} R^+ + :X^-$ 碳正离子 (2) $R^+ + :NuH \xrightarrow{快} RNuH^+$	1 步：$R:X + :Nu^- \longrightarrow RNu + :X^-$ 或 $R:X + :Nu \longrightarrow RNu^+ :X^-$ 或 $R:X^+ + :Nu^- \longrightarrow RNu + X:$ 或 $R:X^+ + :Nu \longrightarrow RNu^+ + X:$
速率	$=k[RX]$ (1 级反应)	$=k[RX][:Nu^-]$ (2 级反应)
慢步骤的过渡态	$\overset{\delta^+}{C}\cdots:\overset{\delta^-}{X}$	$\overset{\delta^-}{:Nu}\cdots C\cdots\overset{\delta^-}{X}$ (与 :Nu⁻)
分子性	单分子	双分子
立体化学	翻转和外消旋化	翻转(背向进攻)
反应性 R 的结构 决定因素 X 的本性 溶剂对速率的影响	 3°>2°>1°>CH_3 R^+ 的稳定性 RI>RBr>RCl>RF 在极性溶剂中反应速率增大	 CH_3>1°>2°>3° R 基团的空间位阻 RI>RBr>RCl>RF 极性非质子溶剂中反应速率增大
亲核效应	除 R^+ 是相对稳定外，R^+ 是与亲核性溶剂反应，而不是与 $:Nu^-$ 反应(溶剂解作用)	反应速率依据亲核性 $I^->Br^->Cl^-$；$RS:^->RO:^-$，平衡向 Brönsted 碱弱的方向偏移
催化剂	路易斯酸如 Ag^+，$AlCl_3$，$ZnCl_2$	(1) 非质子极性溶剂 (2) 相转移
竞争，反应	消除，重排	消除，特别是强 Brönsted 碱中的 3°RX

问题 7.10　写出 3°RX，Me_3CBr S_N1 水解机理的 3 个步骤。



解 ☞ (1) $Me_3C:\ddot{B}r: \longrightarrow Me_3C^+ + :\ddot{B}r:^-$

(2) $Me_3C^+ + :\ddot{O}H_2 \longleftarrow Me_3C:\ddot{O}H_2^+$

(3) $Me_3C\ddot{O}H_2^+ + H_2O \longleftarrow Me_3C\ddot{O}H + H_3O^+$

问题 7.11 举例说明表 7－1 第 1 行关于 S_N2 机理的 4 种电荷类型的反应。

解☞ $CH_3CH_2Br + :\ddot{O}H^- \longrightarrow CH_3CH_2\ddot{O}H + :\ddot{Br}:^-$

$CH_3CH_2Br + :NH_3 \longrightarrow CH_3CH_2NH_3^+ + :\ddot{Br}:^-$

$(CH_3)_2\overset{+}{S}:CH_3 + :\ddot{O}H^- \longrightarrow CH_3\ddot{O}H + (CH_3)_2\ddot{S}:$ （离去基团）

锍离子　　二甲基硫化物

$(CH_3)_2\overset{+}{S}—CH_3 + :N(CH_3)_3 \longrightarrow CH_3N(CH_3)_3^+ + (CH_3)_2\ddot{S}:$

问题 7.12 (a)为(S)-RCHDH 和$:Nu^-$的 S_N2反应给出一个轨道示意图，在这个取代反应中发生反应的 C 原子过渡态是 sp^2 杂化。(b)该示意图如何解释：(i)构型翻转；(ii)反应活性次序为：1°>2°>3°[1]？

解☞ (a) 见图 7－1。

sp^3杂化

*S*构型

和 *p* 轨道 sp^2杂化

过渡态(TS)

sp^3杂化

*R*构型 (Nu和X有相同优先级)

图 7－1

(b) (i)反应是通过亲核试剂与 X 的杂化轨道尾部重叠而开始的。为使尾部变成头部，构型必须发生变化，翻转开始发生。(ii)当受进攻的 C 上的 H 被 R 取代后，过渡态变得更为拥挤，有一个很高的活化焓。对于一个 3°RX 来说，$\Delta H^{\ddagger}$越高，反应速率越低。

问题 7.13 (a)给出 S_N1 过渡态的示意图，该过渡态需要亲核质子溶剂分子(HS:)溶剂化协助进行。(b)根据这一示意图，解释为什么(i)反应是一级的；(ii)R^+首先与溶剂反应而不是与给出的更强亲核性的试剂反应；(iii)Ag^+能催化反应；(iv)R^+越稳定，越不易翻转，而外消旋化越易发生。

解☞ (a)

$HS:\cdots\overset{\delta+}{C}\cdots\overset{\delta-}{X}\cdots HS:$ （H-键）

溶剂协助的 S_N1 TS

(b) (i)虽然溶剂 HS:出现在过渡态中，但溶剂并未出现在速率表达式中；(ii)经过溶剂化，HS:与起始的 R^+ 已部分成键；(iii)Ag^+ 比溶剂分子对 X^- 有更强的亲和力，能加速 X^- 的离去；(iv) HS:分子溶剂化不稳定的 R^+，更易于成键，导致翻转。当 R^+ 很稳定时，这个过渡态会与另一

1) 原书误为 3°>2°>1°，译者注。

溶剂分子反应得到一个对称的溶剂化正离子中间体，

$$\left[\mathrm{HS}\cdots\mathrm{C}\cdots\mathrm{SH}\right]^+$$

它易于生成外消旋产物：

$$\mathrm{H\overset{+}{S}{-}C} \quad + \quad \mathrm{C{-}\overset{+}{S}H}$$

R^+越稳定，反应越具有选择性，它越易于与亲核阴离子 Nu^- 反应。

问题 7.14　给出 S_N1 和 S_N2 的过渡态之间的差异。

解 ☞　1. 在 S_N1 过渡态中，C 上有相当多的正电荷，进攻基团和离去基团与 C 的成键是很弱的，而 S_N2 过渡态中的 C 上没有或几乎没有电荷产生。

2. S_N1 过渡态是离去基团开始离去时形成的，而 S_N2 过渡态是 $Nu:^-$ 或 Nu 进攻时形成的。

3. S_N1 TS 的活化焓 $\Delta H^{\ddagger}$（和反应速率）主要依靠起始 R^+ 的稳定性决定，当 R^+ 越稳定，$\Delta H^{\ddagger}$ 越低，反应更快。而 S_N2 TS 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 是依靠空间效应决定的，当受进攻的 C 上 R 越多或进攻的 $:Nu^-$ 越大，$\Delta H^{\ddagger}$ 越高，反应越慢。

问题 7.15　如何从 S_N1 的反应-焓变图中估计中间体 R^+ 的稳定性。

解 ☞　中间体 R^+ 就是 2 个过渡态峰间的一个峰谷。R^+越稳定，峰谷越深，从反应物到生成物的能量差就越小。

问题 7.16　(a)列出 S_N1 反应 $(CH_3)_3COH+HCl \longrightarrow (CH_3)_3CCl+H_2O$ 的反应步骤；(b)列出 S_N2 反应 $CH_3OH+HI \longrightarrow CH_3I+H_2O$ 的反应步骤。

解 ☞　(a) 第 1 步　$\underset{\text{碱 1}}{(CH_3)_3COH}+\underset{\text{酸 2}}{HCl} \xrightleftharpoons{\text{快}} \underset{\substack{\text{酸 1}\\ \text{𬭩离子}}}{(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2}+\underset{\text{碱 2}}{Cl^-}$

第 2 步　$(CH_3)_3C\overset{+}{O}H_2 \xrightleftharpoons{\text{慢}} (CH_3)_3\overset{+}{C}+H_2O$

第 3 步　$(CH_3)_3\overset{+}{C}+Cl^- \xrightarrow{\text{快}} (CH_3)_3CCl$

(b) 第 1 步　$CH_3OH+HI \xrightleftharpoons{\text{快}} CH_3\overset{+}{O}H_2+I^-$

第 2 步　$:\ddot{I}:^- + H_3C\text{–}\overset{+}{O}H_2 \xrightarrow{\text{慢}} ICH_3 + H_2O$

问题 7.17　请解释 ROH 不能与 NaBr 直接反应，而当加入硫酸后反应能够进行，生成产物 RBr。

解 ☞　Br^- 是一个极弱的 Brönsted 碱，不能取代碱性极强的 OH^-。在酸中，$R\overset{+}{O}H_2$ 首先生成，然后，Br^- 能取代 H_2O，H_2O 是一个非常弱的碱，是一个很好的离去基团。

问题 7.18　光学纯的(S)-(+)-CH_3CHBr-n-C_6H_{13} 的 $[\alpha]_D^{25}=+36.0°$。它一部分消旋化的样品的旋光度为 $+30°$，与稀 NaOH 反应生成 (R)-(−)-$CH_3CH(OH)$-n-C_6H_{13}（$[\alpha]_D^{25}=-5.97°$），此产物光学纯时的旋光度为 $-10.3°$。(a)用投影式写出反应方程式；(b)计算反应物与产物光学纯度的百分比；(c)计算外消旋和翻转的百分比；(d)计算正面进攻和背面进攻的百分比；(e)总结关于 2°卤代烃的反应；(f)什么条件变化时会增加翻转？

解 ☞　(a) $H\ddot{O}:^- + \underset{(S)}{CH_3\text{–}\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{C}}\text{–}\ddot{B}r:} \longrightarrow \underset{(R)}{HO\text{–}\underset{H}{\overset{C_6H_{13}}{C}}\text{–}CH_3} + :\ddot{B}r:^-$

(b)计算光学活性对映体（光学纯）的百分比是通过用观察到的旋光度除以纯对映体的旋光度并乘以百分之百得到。光学纯度为

$$溴化物=\frac{+30^\circ}{+36^\circ}(100\%)=83\% \qquad 醇=\frac{-5.97^\circ}{-10.3^\circ}(100\%)=58\%$$

(c)翻转的百分比是通过翻转构型的光学活性醇的百分比除以参与反应的溴化物的光学纯度得到的。消旋化百分比是翻转百分比与100%之差。

$$翻转百分比=\frac{58\%}{83\%}(100\%)=70\%$$

$$外消旋化百分比=100\%-70\%=30\%$$

(d) 仅仅背面进攻才会发生翻转，而背面进攻和正面进攻等概率发生时才发生消旋化，背面进攻的百分比就是翻转的百分比与消旋化百分比一半之和。正面进攻的百分比是消旋化百分比的另一半。

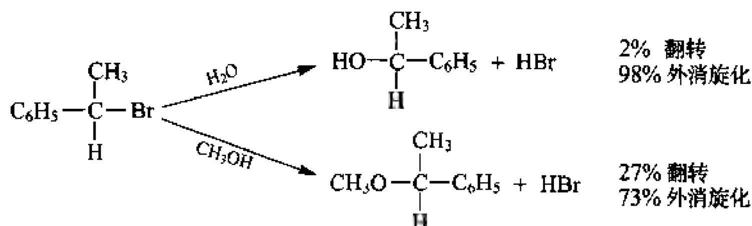
$$背面进攻百分比=70\%+1/2(30\%)=85\%$$

$$正面进攻百分比=\frac{1}{2}(30\%)=15\%$$

(e) 翻转百分比较大，显示出主要发生 S_N2 反应，而较小的消旋化百分比说明也有 S_N1 路径。反应机理的二象性是2°卤代烷烃的典型性质。

(f) 通过增加亲核试剂(在本题中即 OH^-)的浓度，有利于 S_N2 反应速率的增加。

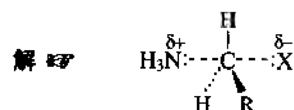
问题 7.19 解释下列立体化学结果。



解 ☞ H_2O 比 CH_3OH 极性和亲核性都要强，它更易于反应生成 $HS:\cdots\overset{\delta+}{R}\cdots:SH$(见问题7.13)，导致消旋化。

问题 7.20 NH_3 与 RCH_2X 反应形成铵盐，$RCH_2NH_3^+X^-$，给出这个过渡态，并标出部分电荷。

解 ☞



N开始成键时就获得 δ+。

问题 7.21 请解释 $H_2C═CHCH_2Cl$ 比 $(CH_3)_2CHCl$ 溶剂解作用更快。

解 ☞ 溶剂解是采取 S_N1 机理。在 S_N1 反应中，不同反应物相对反应速率取决于中间体碳正离子的稳定性，$H_2C═CHCH_2Cl$ 更具有反应活性，是因为中间体

$$[H_2C═CH═CH_2]^+$$

比 $(CH_3)_2CH^+$ 更稳定。参见问题6.35烯丙自由基稳定性的相应解释。

问题 7.22 根据(a)诱导效应和(b)空间因素解释下列 R^+ 的稳定性降次顺序：

$$Me_3\overset{+}{C}>Me_2\overset{+}{C}H>Me\overset{+}{C}H_2>\overset{+}{C}H_3$$

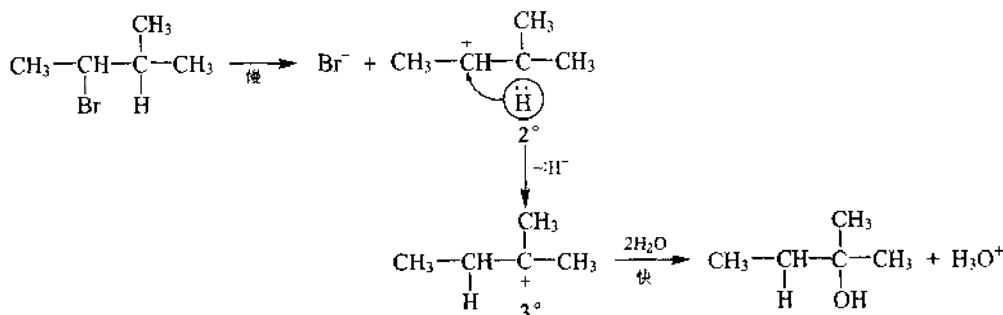
解 ☞ (a) 同H比较，R有供电子效应，在带正电的C上用甲基取代H可以分散部分正电荷，因此，使 $\overset{+}{R}$ 得以稳定。

(b) 空间因素也有利于 R^+ 的稳定。在 $Me_3C—Br$ 中碳采用 sp^3 杂化，键角为109°，由109°隔开的三个甲基的空间张力会在变成 R^+ 时得到减小，因为 R^+ 中C采用 sp^2 杂化键角为120°。

通过反应 $RF+SbF_5 \longrightarrow R^+ + SbF_6^-$ 生成的碳正离子 R^+ 能长期存在。SbF_5 这种共价液体称为超酸，因为它相对于 R^+ 来说是更强的路易斯酸。

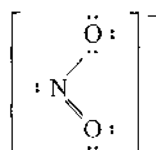
问题 7.23 2-溴-3-甲基丁烷，是2°溴代烷，按 S_N1 机理水解为单一产物3°醇：2-甲基-2-丁醇。请解释该反应 S_N1 机理是如何出现碳正离子中间体的？

解 ☞ 初始慢步骤分解得2°的1,2-二甲基丙基碳正离子,一个H负离子迁移生成更稳定的3°碳正离子,它再与水反应生成3°醇。



问题7.24 请解释RBr与$AgNO_2$反应得到RNO_2和RONO。

解 ☞ 亚硝酸离子



有两个不同的亲核部位:N和O。RBr与N上的孤对电子反应生成RNO_2,而与O反应生成RONO[有两个亲核部位的阴离子叫两可阴离子]。

2. 溶剂的作用

极性溶剂能使带电反应物和过渡态稳定并能降低其焓值。在这些物种上电荷越分散,通过极性溶剂的稳定效应就越低。

问题7.25 根据过渡态理论解释下列溶剂效应:(a)3°RX溶剂化的速率随质子亲核溶剂(:SH)的极性增大而增大。如:H_2O>HCOOH>CH_3OH>CH_3COOH;(b)S_N2反应:$Nu^- + RX \longrightarrow RNu + :X^-$的速率随质子溶剂的极性增加而稍微降低;(c)$S_N2$反应:$Nu^- + RX \longrightarrow RNu^+ + :X^-$的速率随溶剂极性增大而增大;(d)在(b)中反应的速率在极性非质子溶剂中大大增加;(e)在(b)中反应的速率在非极性溶剂中比在非质子极性溶剂中小得多。

解 ☞ 解释见表7-2。

表7-2

基态(GS)	过渡态(TS)	相对电荷	溶剂效应	$\Delta H^{\ddagger}$	速率
(a)RX+HS:	$HS---\overset{\delta+}{R}---\overset{\delta-}{X}---HS:$	GS没有 TS有电荷	过渡态焓值H降低	下降	增大
(b)$RX+Nu^-$	$\overset{\delta-}{Nu}---R---\overset{\delta-}{X}$	GS为整电荷 TS电荷扩散	GS的焓值H降低 TS的焓值H微降低	增大	降低
(c)RX+Nu	$\overset{\delta+}{N}---R---\overset{\delta-}{X}$	GS没有电荷 TS有电荷	TS的焓值H降低	降低	增大
(d)与(b)相同			GS*的焓值H大幅度增大 TS的焓值H有提高	降低	增大

* 非质子溶剂并不溶剂化阴离子。

(e) 在非极性溶剂中,Nu^-因为与其电荷相反的离子M^+生成离子对,而使反应活性降低。

有Nu^-参加的S_N2反应是水溶性盐和有机底物之间的典型反应,这种有机底物仅仅在非极性溶剂中可溶。通过加入少量相转移催化剂诸如季铵盐Q^+A^-,能使这些不相容的反应物混合。Q^+有水溶性离子部分和易溶于非极性溶剂的非极性R基团,因此,Q^+穿梭于互不相容的两种溶剂之间,把Nu^-以Q^+Nu^-的形式携带至非极性溶剂中,在非极性溶剂中Nu^-很快就

和有机底物反应。然后，Q^+载着离去基团X以Q^+X^-的形式回到水相中。既然Q^+中N上的正电荷被R基团包围着，在Nu 和Q^-之间的离子对是很松的，Nu 也就很自由，具有很高的反应活性。

问题 7.26 写出方程式并解释四丁基氯化铵Bu_4N^+Cl 为什么有利于1-氯庚烷与CN^-离子反应。

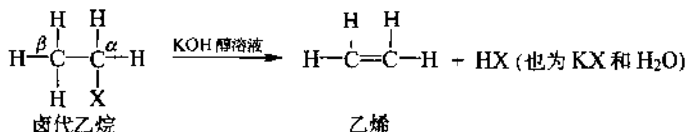
解 $Bu_4N^+Cl^- + Na^+CN^- \longrightarrow Bu_4N^+CN^- + Na^+Cl$（在水中）

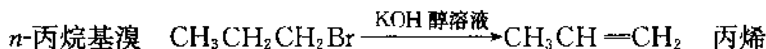
$n\text{-}C_7H_{15}Cl + Bu_4N^+CN^- \longrightarrow n\text{-}C_7H_{15}CN + Bu_4N^+Cl^-$（在非极性相中）

相转移催化剂$Bu_4N^+Cl^-$，与CN^-反应生成季腈盐，由于有庞大的非极性的叔丁基，能微溶于有机相。1-氯庚烷与CN^-反应生成腈的反应是很快的，因为它并未在有机相中溶剂化或形成离子对；它是自由的，强亲核性的。这种相转移催化剂能在有机相中重新生成，回到水相，这样重复反应，使反应继续进行。

消除反应

在β-消除（脱卤化氢）反应中，一个卤素原子和一个H从相邻两碳上离去，在两个碳之间形成一个双键。这个反应常常用KOH的醇溶液移去HX（见6.2节）。




n-丙烷基溴 $CH_3CH_2CH_2Br \xrightarrow{KOH\ 醇溶液} CH_3CH{=}CH_2$ 丙烯

仲丁基氯 $CH_3CHClCH_2CH_3 \xrightarrow{KOH\ 醇溶液} CH_3CH{=}CHCH_3$ 2-丁烯（主要是反式）

1. E1 和 E2 机理

E1 和 E2 是两个β-消除反应的主要机理，它们消除一个H和一个相邻官能团，它们的性质比较和总结见表7-3。第三个机理是E_{1cb}，这个机理不常见。表7-4将E2和S_N2进行了比较。

问题 7.27 (a)为什么卤代烷很少进行E1反应？(b)如何促进E1机理的发生？

解 (a) RX仅仅当碱很弱并且浓度很低时才会通过E1机理进行反应；当碱变得越强，浓度越来越大时，E2机理就开始占优势了。另一方面，如果碱太弱或太稀，要么R^+就会与亲核性溶剂反应得S_N1产物，要么在非极性溶剂中，RX就不发生反应了。

(b) 通过使用催化剂诸如Ag^+，有利于离去基团X^-的离去，从而促进了E1机理的发生。

2. H-D 同位素效应

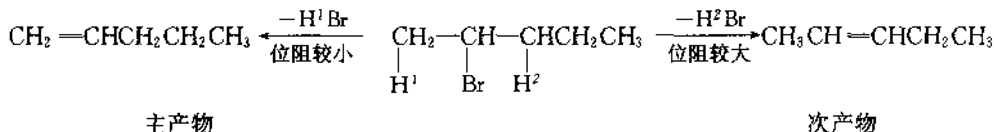
C—H键比更强的C—D键断裂快得多。通过速率常数的比率k_H/k_D，测量**H-D同位素效应**，同位素效应的观测结果显示了C—H键的断裂发生在速率控制步骤。

问题 7.28 在强碱作用下为什么CH_3CH_2I失去HI比CD_3CH_2I失去DI快？

解 这两个反应都属于E2反应，C—H和C—D键断裂都在速控步骤发生，因此，H—D同位素效应解释了CH_3CH_2I反应速率更快的原因。

问题 7.29 解释这个事实：在乙醇钾作用下，2-溴戊烷去溴化氢主要生成2-戊烯（扎依切夫产物），在$Me_3CO^-\ K^+$作用下，它反应主要得1-戊烯（反扎依切夫、霍夫曼产物）。

解 既然Me_3CO^-是一个体积庞大的碱，它的进攻在2°H比1°H受到更大的空间位阻。在Me_3CO^-作用下发生如下反应：



主产物 次产物

表 7-3

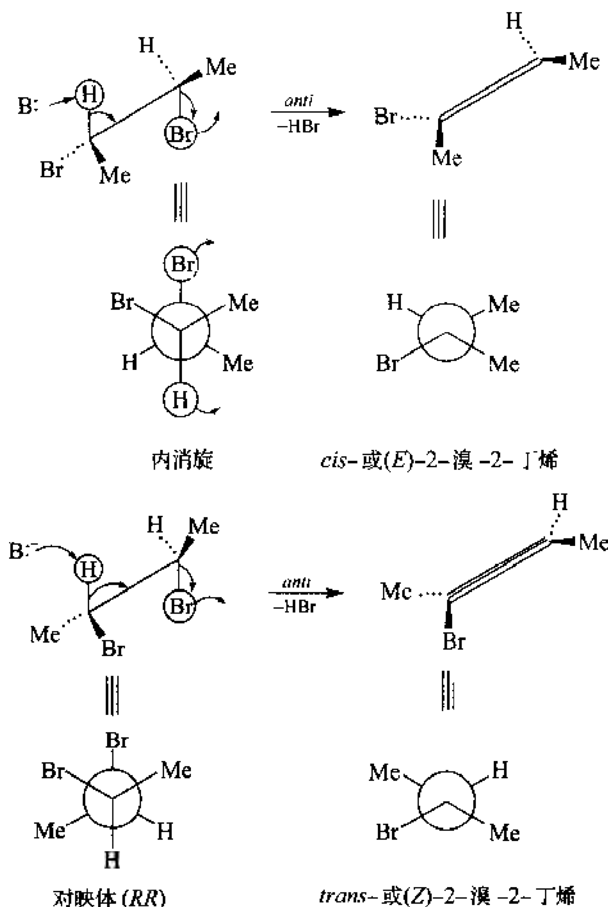
	E1	E2
步骤	2步：(1) H—C—C—L $\xrightarrow{慢}$ H—C—C^+ + L^- R^+中间体 (2) Ⓗ—C—C^+ $\xrightarrow[-H^+]{快}$ —C═C—	1步：B: + H—C—C—L ↓ B:H + >C═C< + :L^-
过渡态	H—C—$C^{\delta+}$···$L^{\delta-}$···HS: 溶剂 $HS^{\delta+}$:···H···C═$C^{\delta+}$	$B^{\delta-}$:···H —C┄C— $L^{\delta-}$···HS:
	E1 特征	E2 特征
动力学	一级反应 速率＝k[RL] 离子化决定速率 单分子	二级反应 速率＝k[RL][: B^-] 双分子反应
立体化学	无立体定向	反式消除（当反式不能消除用顺式）
反应活性次序 决定因素	3°>2°>1°RX R^+ 的稳定性	3°>2°>1°RX 烯烃的稳定性(Saytzeff 规则)
重排	普通	无
氘同位素效应	无	能观测到
竞争反应	S_N1, S_N2	S_N2
区域选择性	Saytzeff 规则	见问题 7.33
	有利于 E1	有利于 E2
烷基	3°>2°>1°	3°>2°>1°
H 的失去	无影响	酸性增加
碱的强度 浓度	弱 低	强 高
离去基团	弱碱 I^- > Br^- > Cl^- > F^-	弱碱 I^- > Br^- > Cl^- > F^-
催化剂	Ag^+	相转移催化剂
溶剂	极性质子溶剂	极性非质子溶剂

表 7-4

	有利于 E2	有利于 S_N2
R 的结构	3°>2°>1°	1°>2°>3°
试剂	大体积的强 Brönsted 碱(如 Me_3CO^-)	强亲核试剂
温度	高	低
弱极性溶剂	有利	不利
L 的结构	I>Br>Cl>F	I>Br>Cl>F
	有利于 E2	有利于 S_N1
R 的结构	3°>2°>1°	3°≫2°<1°
碱 强度 浓度	 强 高	 很弱 低
L 的结构	I>Br>Cl≫F	I>Br>Cl≫F

问题 7.30 假定反式消除是有利的，通过预测从(a)内消旋体和(b)2,3-二溴丁烷对映体之一生成的产物，用图说明 E2 消除脱卤化氢的立体定向性。采用楔型-锯齿式和纽曼投影式。

解 ☞



问题 7.31 解释 $CH_3CHBrCH_3$ 与下列物质反应，产物(i)$(CH_3)_2CHOC_2H_5$ 和(ii)$CH_3CH{=}CH_2$ 的百分比：

(a)$C_2H_5ONa/C_2H_5OH \longrightarrow 79\%(ii)+21\%$(i)

(b)$C_2H_5OH \longrightarrow 3\%(ii)+97\%$(i)

解 ☞ (a)$C_2H_5O^-$ 是强碱，E2 消除占优势。(b)C_2H_5OH 是弱碱但是亲核剂，对 S_N1 有利，故主要生成 S_N1 取代产物。

问题 7.32 解释下列结果：(a)在极性溶剂如 H_2O 中，一个 3°RX 的 S_N1 和 E1 反应的产率是相同的；

(b)$(CH_3)_3CI+H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH+HI$ 但

$(CH_3)_3CI+OH^- \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2+H_2O+I^-$。

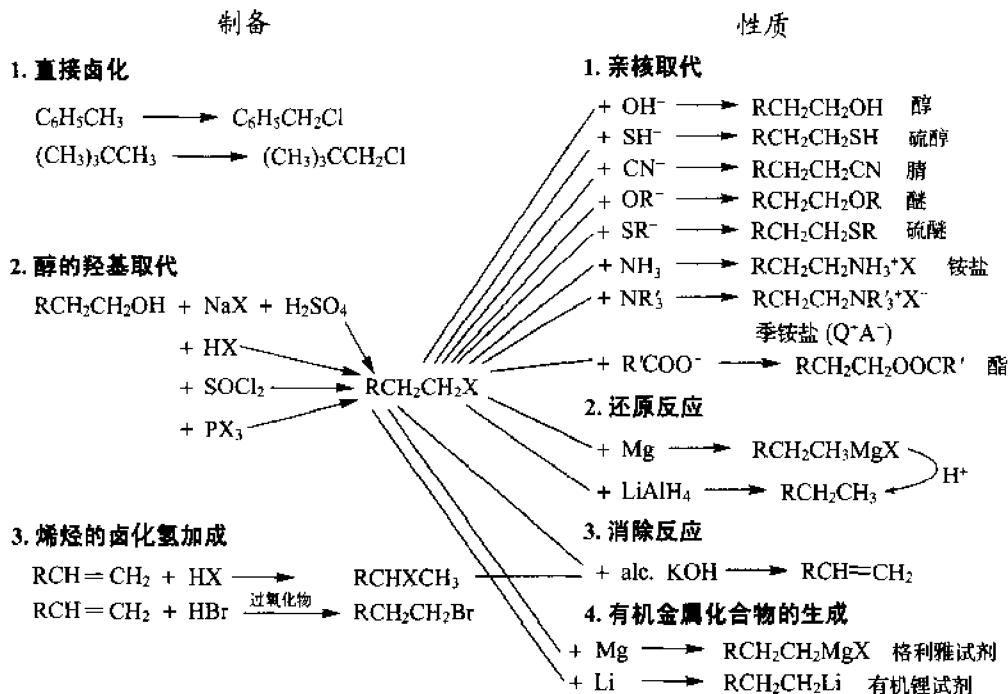
解 ☞ (a)E1 和 S_N1 的控速步骤是相同的：

$$\overset{\delta+}{R}\text{- - -}\overset{\delta-}{X} \xrightarrow{\text{慢}} R^+ + X^-$$

因而，反应速率也是相同的。

(b)在亲核性溶剂中如果不存在强碱，3°RX 发生 S_N1 溶剂解作用；存在强碱(OH^-)时，3°RX 主要发生 E2 消除反应。

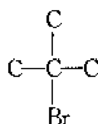
7.4 卤代烃化学小结



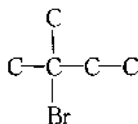
补 充 问 题

问题 7.33 写出分子式为 $C_5H_{11}Br$ 的叔卤化物的结构式。

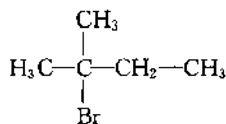
解 ☞ 因为卤化物为叔位的，Br 必定与连有 3 个 C 的 C 原子相连，也就是该碳上没有 H，下面给出骨架排列



共有 4 个 C，第 5 个 C 必须加上去，这个碳必定要连在与中心 C 相连的 C 上，给出骨架：



骨架上带上 H，得出结果：



1-溴-2-甲基丁烷

问题 7.34 在 C_5H_{12} 中一个氢被氯取代，(a)哪种异构体仅生成一种伯氯化物？(b)哪种异构体得到仲氯化物？(c)哪种异构体得到叔氯化物？

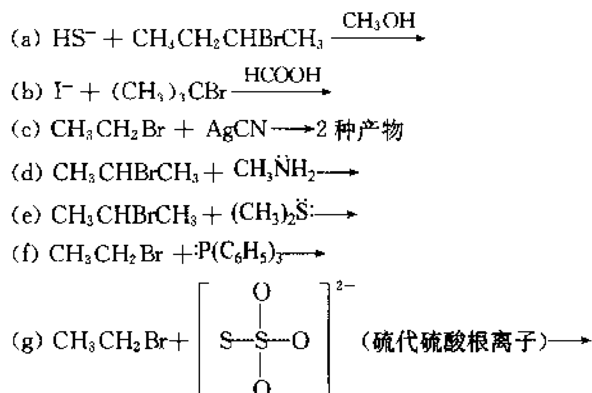
解 ☞ (a)2,2-二甲基丙烷；(b)$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ 得到 2-氯戊烷和 3-氯戊烷，2-甲基丁烷得到 2-氯-3-甲基丁烷；(c)2-甲基丁烷得到 2-氯-2-甲基丁烷。

问题 7.35 完成下表：

	物质	处理方法	产物
1.	CH_3CH_3	(a)	CH_3CH_2Cl
2.	(b)	$SOCl_2$	$CH_3CHClCH_3$
3.	(c)	Br_2	$CH_3CHBrCH_2Br$
4.	$CH_3CH=CH_2$	HBr，过氧化物	(d)

解 ☞ (a)Cl_2,UV；(b) $CH_3CH(OH)CH_3$；(c)$CH_3CH=CH_2$；(d)$CH_3CH_2CH_2Br$

问题 7.36 给出下列取代反应的有机产物。溶剂已经标在箭头上。



(a) $HS^- + CH_3CH_2CHBrCH_3 \xrightarrow{CH_3OH}$

(b) $I^- + (CH_3)_3CBr \xrightarrow{HCOOH}$

(c) $CH_3CH_2Br + AgCN \longrightarrow$ 2 种产物

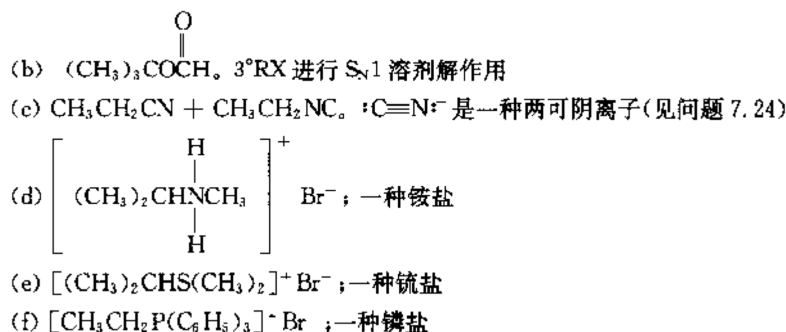
(d) $CH_3CHBrCH_3 + CH_3\ddot{N}H_2 \longrightarrow$

(e) $CH_3CHBrCH_3 + (CH_3)_2\ddot{S}: \longrightarrow$

(f) $CH_3CH_2Br + :P(C_6H_5)_3 \longrightarrow$

(g) $CH_3CH_2Br + [S-SO_3]^{2-}$（硫代硫酸根离子）$\longrightarrow$

解 ☞ (a) $CH_3CH_2CHSHCH_3$（一种硫醇）



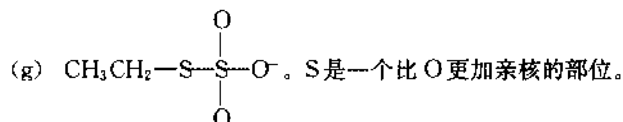
(b) $(CH_3)_3COCH$（C=O）。3°RX 进行 S_N1 溶剂解作用

(c) $CH_3CH_2CN + CH_3CH_2NC$。$:C\equiv N:^-$ 是一种两可阴离子(见问题 7.24)

(d) $[(CH_3)_2CHNH_2CH_3]^+ Br^-$；一种铵盐

(e) $[(CH_3)_2CHS(CH_3)_2]^+Br^-$；一种锍盐

(f) $[CH_3CH_2P(C_6H_5)_3]^+Br^-$；一种鏻盐



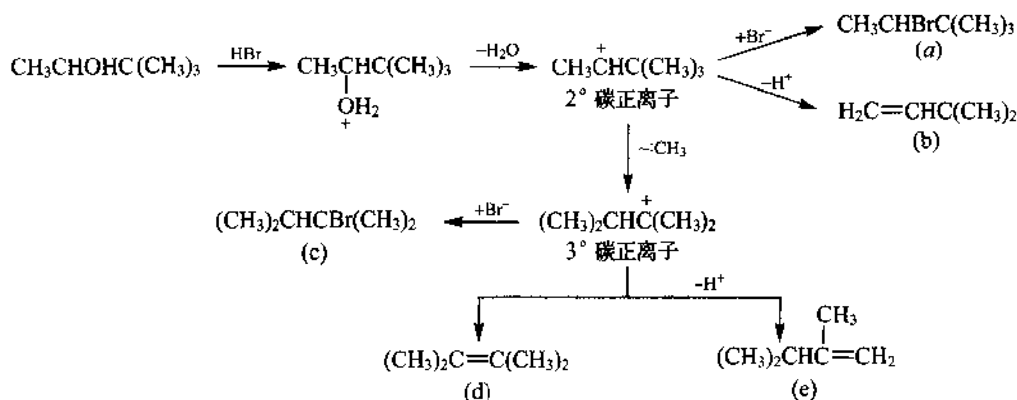
(g) $CH_3CH_2-S-SO_2-O^-$。S 是一个比 O 更加亲核的部位。

问题 7.37 解释催化剂量的 KI 能加快 RCH_2Cl 与 OH^- 反应生成 RCH_2OH 的反应。

解 ☞ 既然 I^- 是比 OH^- 更强的亲核剂，它能与 RCH_2Cl 很快反应生成 RCH_2I。但是由于 I^- 是比 Cl^- 更好的离去基团，RCH_2I 比 RCH_2Cl 更快地与 OH^- 反应。仅仅只需要催化数量的 I^-，因为在反应中 I^- 能循环再生。

问题 7.38 解释 $CH_3CHOHC(CH_3)_3$ 与 HBr 反应得到的下列产物：(a)$CH_3CHBrC(CH_3)_3$；(b)$H_2C=CHC(CH_3)_3$；(c)$(CH_3)_2CHCHBr(CH_3)_2$；(d)$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$；(e) $(CH_3)_2CHC(CH_3)=CH_2$。

解 ☞ 对于这种 2°醇来说，锌离子形成后，接着失去水形成 2°碳正离子，既而重排生成 3°碳正离子，两种碳正离子都能通过两条路径反应：与 Br^- 成键得到溴代烷或失去 H^+ 得到烯烃。



问题 7.39　写出下列转化的步骤：

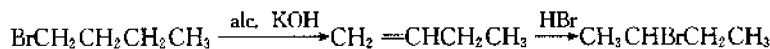
(a) $BrCH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CHBrCH_2CH_3$

(b) $CH_3CHBrCH_2CH_3 \longrightarrow BrCH_2CH_2CH_2CH_3$

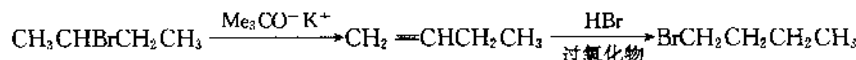
(c) $CH_3CH_2CH_3 \longrightarrow CH_2ClCHClCH_2Cl$

解　为了合成目标产物，最好的方法是记住初始原料，进行反推。当你反推时，时刻问自己，你要得到的物质用什么方法来制备，并力图采用最少的步骤。

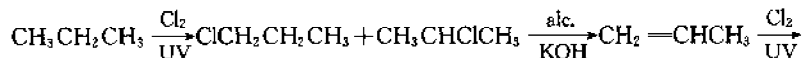
(a) 产物可能的前体是相应的醇，1-丁烯和 2-丁烯。醇是最差的选择，因为它的制备要用到烯烃中的一种，从而多出些额外的步骤，2-丁烯不能直接从 1°卤代烷制得，但 1-丁烯可以。

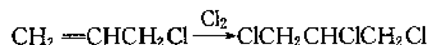


(b) 为了确保能得到 1-丁烯这种必要的前体，我们采用大体积的碱对起始物进行去卤化氢的反应。



(c) 邻二氯化物的前体是相应的烯烃，在这个例子中是 $H_2C{=}CHCH_2Cl$，它通过丙烯的烯丙位氯化制得。尽管丙烷的自由基氯化反应得到的是异构一氯丙烷的混合物，但混合物通过去卤化氢反应得到相同的烯烃，使这个特殊的初始氯化对合成反应很有用处。





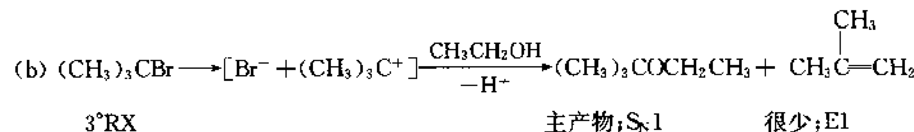
问题 7.40　给出下列反应的产物并指出各属 S_N1，S_N2，E1 或 E2 中哪种机理。

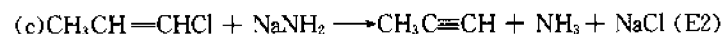
(a) $CH_3CH_2CH_2Br + LiAlH_4$(:H^- 来源)　　(b) $(CH_3)_3CBr + C_2H_5OH$，加热到 60℃

(c) $CH_3CH{=}CHCl + NaNH_2$　　(d) $BrCH_2CH_2Br + Mg$(乙醚)

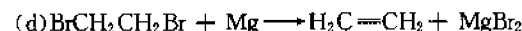
(e) $BrCH_2CH_2CH_2Br + Mg$(乙醚)　　(f) $CH_3CHBrCH_3 + NaOCH_3/CH_3OH$

解　(a) $CH_3CH_2CH_3$；S_N2 反应，AlH_4^- 中的 :H^- 取代 Br^-



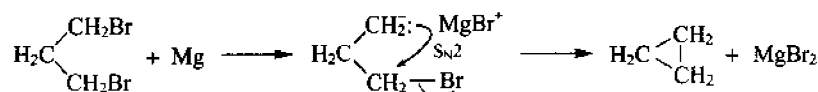


乙烯基卤化物对 S_N2 反应是惰性的。

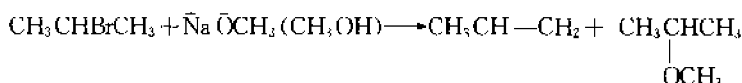


这是一个通过烷基溴化镁的 E2 型 β-消除反应，机理如下：

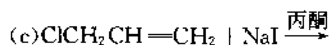
(e)这个反应类似(d)中的反应，是一个分子内 S_N2 反应。



(f)这个2°RBr进行E2和S_N2反应生成丙烯和异丙基甲醚。



问题7.41 给出并解释下列反应的有机产物：



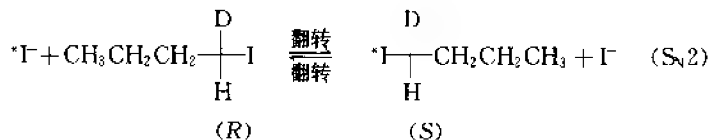
解 (a) $ClCH_2CH_2CH_2CH_2CN$。Br^-比Cl^-是更易离去的基团。

(b) CH_3CHICH_3。因为NaI溶于丙酮，平衡会向右移动，而NaBr不溶于丙酮会产生沉淀。

(c) $ICH_2CH{=}CH_2$。NaI溶于丙酮，而NaCl不溶于丙酮。

问题7.42 解释下列结果：当(S)-$CH_3CH_2CH_2CHID$在溶有NaI的丙酮中加热时，(a)对映体发生消旋化；(b)如果有放射性$^*I^-$过量存在时，外消旋化速率是$^*I^-$进入化合物的速率的2倍。

解 (a) 既然对映体有相同的能量，反应朝两个方向都进行直到消旋化平衡，生成消旋体混合物。



(b) 每个放射性$^*I^-$进入化合物形成一分子的对映体。现有一个未反应的分子和一分子与$^*I$反应生成的对映体，生成了外消旋体。既然当一个$^*I^-$反应时，两分子都消旋化，则消旋化速率恰好是$^*I^-$反应率的两倍。

问题7.43 指出下列因素对S_N2反应和S_N1反应的影响：(a)底物(RL)或Nu^-的浓度加倍；(b)采用乙醇和水的混合物或仅用丙酮作溶剂；(c)增加与离去基团L相连的C上R基团的数目；(d)使用强亲核试剂Nu^-。

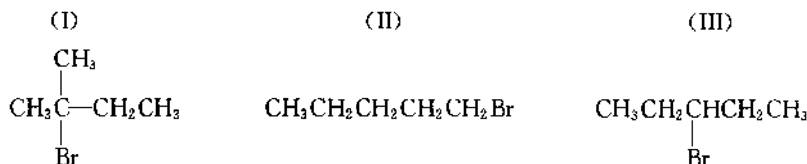
解 (a) 使[RL]或[Nu^-]加倍会使S_N2反应速率加倍。而对于S_N1反应，速率加倍仅仅在[RL]加倍时发生，而[Nu^-]对它的速率无影响。

(b) 乙醇和水的混合物有一个很高的介电常数，因而加快了S_N1的反应速率。这通常对S_N2反应很少有影响。丙酮有一个很低的介电常数，而且是非质子溶剂，因而有利于S_N2的反应。

(c) 增加反应部位R基团的数目，通过电荷分散，R^+的稳定性增加，从而提高了S_N1的反应活性。由于R基团的空间位阻作用，R基团数目增加，使过渡态的$\Delta H^{\ddagger}$升高，会使S_N2反应的活性降低。

(d) 强亲核性有利于S_N2反应，而对S_N1反应没有影响。

问题7.44 列出下列溴代烷在指定的反应中反应活性由高到低的次序：



(a)S_N1反应活性； (b)S_N2反应活性； (c)与$AgNO_3$醇溶液的反应活性。

解 (a) S_N1机理的反应活性是：3°(I)>2°(III)>1°(II)；

(b) S_N2的反应活性恰好与(a)相反，是：1°(II)>2°(III)>3°(I)；

(c) Ag^+催化S_N1反应，反应活性顺序是：3°(I)>2°(III)>1°(II)。

问题7.45 叔丁醇钾，$K^+\,^-OCMe_3$，在E2反应中常用作碱。(a)如何比较它与乙胺$CH_3CH_2NH_2$的效率？(b)比较它在叔丁醇和二甲亚砜(DMSO)溶剂中的效率。(c)给出当它与$(CH_3)_2CClCH_2CH_3$反应时得到的主要烯烃产物。

解 (a) $K^+\,^-OCMe_3$更有效，因为它是强碱性的。它较大的体积也阻碍了S_N2反应。

(b) 在非质子极性溶剂 DMSO 中反应活性更大，因为它的碱性阴离子不会被溶剂化，叔丁醇由于氢键作用使 Me_3CO^- 的反应效率降低。

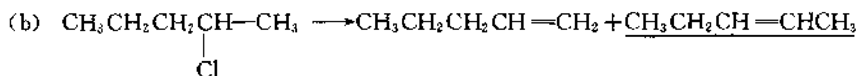
(c) Me_3CO^- 是大体积的碱，而得到反扎依切夫（霍夫曼）产物 $CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$。

问题 7.46　给出下列物质的 E2 消除产物烯烃的所有结构式，并用下划线标出预期的主产物：(a) 1-氯戊烷；(b) 2-氯戊烷。

解 (a) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2Cl \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH=CH_2$

1°卤代烷，因而只有一种烯烃。

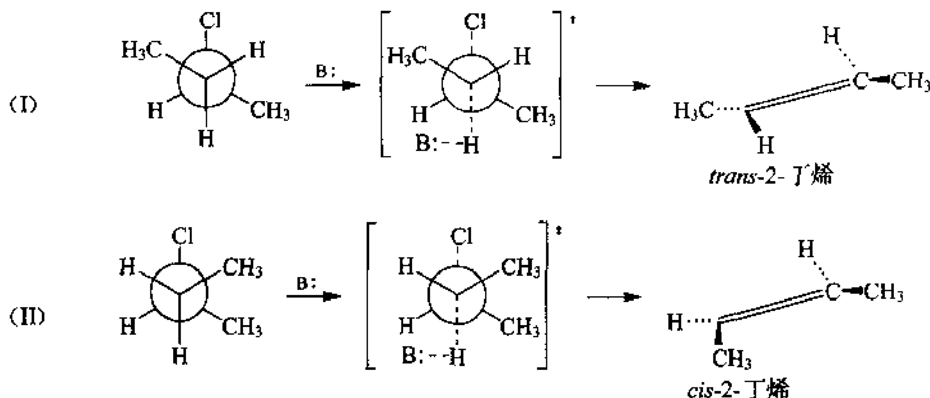
(b) $CH_3CH_2CH_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}H-CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CH=CH_2 + \underline{CH_3CH_2CH=CHCH_3}$



2°卤代烷两边都有 R 基团，因此有两种烯烃生成。由于取代基越多，烯烃的稳定性越大，所以它是主产物。

问题 7.47　在 2-氯丁烷去氯化氢的反应中，如何用构象分析解释 *trans*-与 *cis*-2-丁烯 6∶1的生成比率？

解 对于任意一个对映体，都有两种构象。每种构象中 H 和 Cl 都是采用反向消除的。



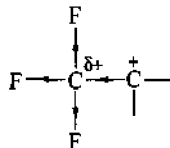
构象 I 不那么拥挤，比构象 II 过渡态焓值更低，反应速率也更大；这就解释了从构象 I 得到较多的 *trans* 异构体，而由构象 II 生成少量的 *cis* 异构体。

问题 7.48　陈述下列 R^+ 上面连接的原子或基团对其是起稳定作用还是失稳定作用。

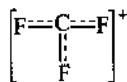
(a) $F_3C-\overset{+}{C}-$　(b) $:\ddot{F}_3C^+$　(c) $H_2\ddot{N}-\overset{+}{C}-$　(d) $H_3\overset{+}{N}-\overset{+}{C}-$

解 如果一个吸电子基团与带正电的 C 相连，它将使 C 正离子失去稳定性。另一方面，供电子基团分散了正电荷而有利于 C 正离子的稳定。

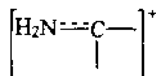
(a) 不利于稳定。强的吸电子基 F 使与 C^+ 相邻的原子带上电荷 δ^+（箭头显示吸电子密度）。



(b) 有利于稳定。每个 F 上都有一对孤对电子在其 *p* 轨道中，孤对电子能通过 *p*-*p* 轨道重叠转移给 $-\overset{+}{C}-$。



(c) 有利于稳定。N 上的孤对电子有助于分散 C^+ 的正电荷。

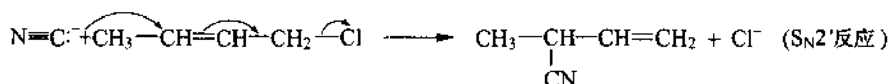


(d) 不利于稳定。邻近的 N 上有正电荷。

问题 7.49 解释1-氯-2-丁烯与CN^-反应生成$CH_3CH{=}CH{-}CH_2CN$和$CH_3{-}CH(CN){-}CH{=}CH_2$。

解 ☞ 1-氰基-2-丁烯的生成来自于终端C上的S_N2反应。

CN^-作为亲核剂也可以进攻带有π电子的双键C^3,取代烯丙位的Cl,并发生了重排。



问题 7.50 计算0.1mol/LC_2H_5I与0.1mol/LCN 的S_N2反应速率。若该反应浓度为0.01mol/L时,反应速率为5.44×10^{-9}mol/L·s。

解 ☞ 反应速率与产物的浓度成正比:

$$\frac{速率}{5.44\times10^{-9}\mathrm{mol/L\cdot s}}=\frac{[0.1][0.1]}{[0.01][0.01]}$$

$$速率=100\times5.44\times10^{-9}\mathrm{mol/L\cdot s}=5.44\times10^{-7}\mathrm{mol/L\cdot s}$$

问题 7.51 如何用试管测试快速地鉴别下列化合物,写出反应结果:己烷,$CH_3CH{=}CHCl$,$H_2C{=}CHCH_2Cl$和$CH_3CH_2CH_2Cl$。

解 ☞ 己烷很容易与其他3种物质区分出来,因为用熔融的Na和酸化的$AgNO_3$溶液处理以测定Cl^-的存在,己烷的反应呈阴性。剩下的3种化合物通过其与$AgNO_3$的醇溶液反应活性进行鉴别。$CH_3CH{=}CHCl$是乙烯基氯化物,即使加热也不反应。$H_2C{=}CHCH_2Cl$最具有反应活性(烯丙位),在冷的溶液中就能生成AgCl沉淀,而$CH_3CH_2CH_2Cl$在$AgNO_3$溶液中微热才能产生沉淀。

问题 7.52 下列反应主要是取代还是消除反应?

(a)$CH_3CH_2CH_2Cl + I^- \longrightarrow$ (b)$(CH_3)_3CBr + CN^-$(乙醇)$\longrightarrow$

(c)$CH_3CHBrCH_3 + OH^-$ (H_2O)$\longrightarrow$ (d)$CH_3CHBrCH_3 + OH^-$(乙醇)$\longrightarrow$

(e)$(CH_3)_3CBr + H_2O \longrightarrow$

解 ☞ (a) S_N2取代反应。I^-是很好的亲核试剂,而且又是弱碱。

(b) E2消除反应。一个3°卤代物和一个相当强的碱。

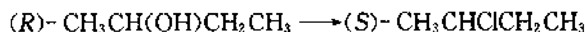
(c) 主要是S_N2取代反应。

(d) 主要是E2消除反应。比(c)中的溶剂极性弱,有利于E2反应。

(e) S_N1取代反应。H_2O的碱性不足以移去一个质子而发生消除反应。

问题 7.53 通过溶剂作用,ROH和$SOCl_2$反应得到RCl有两条路径。其中,通过与HCl作用,都有氯磺酸酯生成

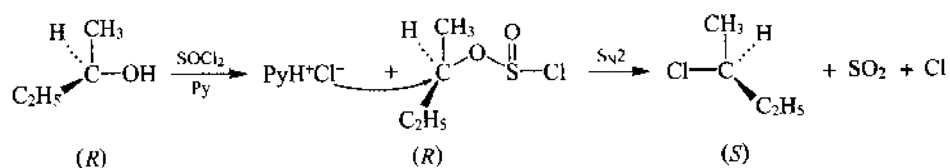
利用下列立体化学结果为两条路径提出机理:在吡啶(3°胺碱)中



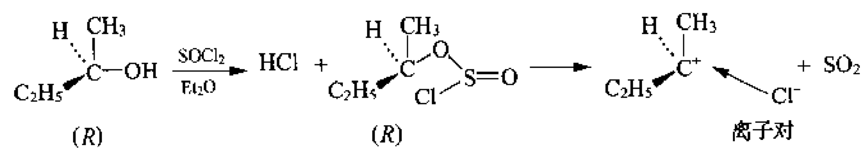
(R)-$CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \longrightarrow (S)$-$CH_3CHClCH_2CH_3$

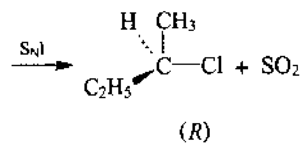
而在乙醚中,构型不变,(R)-ROH$\longrightarrow(R)$-RCl。

解 ☞ 吡啶(Py)与一开始就生成的HCl生成PyH^+Cl^-,自由的亲核Cl^-进攻手性碳,取代$OSOCl^-$生成SO_2和Cl^-,构型发生翻转。在优先级上没有变化,翻转得到(S)-RCl。乙醚是很弱的碱,不足以拆开HCl,由于缺少Cl^-,—OSOCl的Cl进攻与该基团相连的手性C的同一面,这种**内部亲核取代(S_Ni)**反应,经过一个离子对,使构型得以保持。



烷基磺酰氯





第 8 章　炔烃与二烯烃

8.1　炔烃

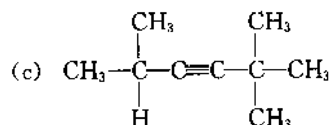
命名与结构

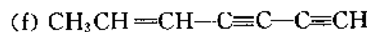
炔烃（C_nH_{2n-2}）具有一个$-C\equiv C-$基团。它与链中含有两个双键的二烯烃是同分异构体，在 IUPAC 命名规则中，$-C\equiv C-$的英文命名用后缀**-yne** 标识出。

乙炔 C_2H_2，是一个线形分子。在这个分子中，每个 C 采用 sp 杂化轨道生成两个键角为 180°的 σ 键，未杂化的 p 轨道形成两个 π 键。

问题 8.1　用 IUPAC 命名法命名下列结构式：

(a) 　(b)

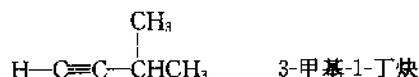
(c) 　(d)

(e) 　(f) 

解 ☞　(a) 2-丁炔　(b) 2-戊炔　(c) 2,2,5-三甲基-3-己炔　(d) 1-戊烯-4-炔（C═C 比 C≡C 具有较高的优先级，因而用较小的数字）　(e) 4-氯-1-丁炔　(f) 5-庚烯-1,3-二炔

问题 8.2　写出下列所有符合分子式的炔烃的结构式和 IUPAC 命名：(a)C_5H_8；(b)C_6H_{10}。

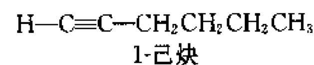
解 ☞　(a) 在 n-戊烷、异戊烷和新戊烷中可能的地方插入一个三键。在 n-戊烷中插入一个三键得到 $H-C\equiv C-CH_2CH_2CH_3$（1-戊炔）和 $CH_3C\equiv CCH_2CH_3$（2-戊炔）。异戊炔可以得到一个化合物



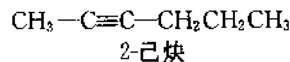
3-甲基-1-丁炔

因为三键不能在叔碳上，因而不能在新戊烷$(CH_3)_2C(CH_3)_2$ 中得到炔烃。

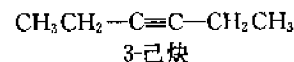
(b)　在 n-己烷中插入一个三键得到



1-己炔

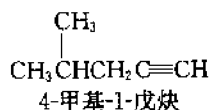


2-己炔

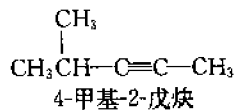


3-己炔

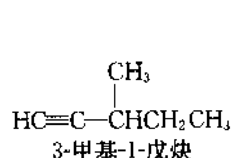
从异己烷中得到两个炔烃，从 3-甲基戊烷和 2,2-二甲基丁烷各得到一个炔烃



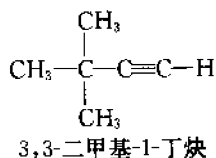
4-甲基-1-戊炔



4-甲基-2-戊炔



3-甲基-1-戊炔



3,3-二甲基-1-丁炔

问题 8.3　画出(a)sp 杂化 C 原子和(b)C_2H_2 的轨道重叠的成键模型。

解 ☞　(a) 见图 8-1(a)，在 C 中只有 1 个 p 轨道参与杂化。两个未杂化的 p 轨道（p_y 和 p_z）相互垂直，并与 sp 杂化轨道的轴线也相互垂直。

(b) 见图 8-1(b)，每个 C 原子的 p_y 和 p_z 轨道分别部分重叠形成 π_y 和 π_z 键。

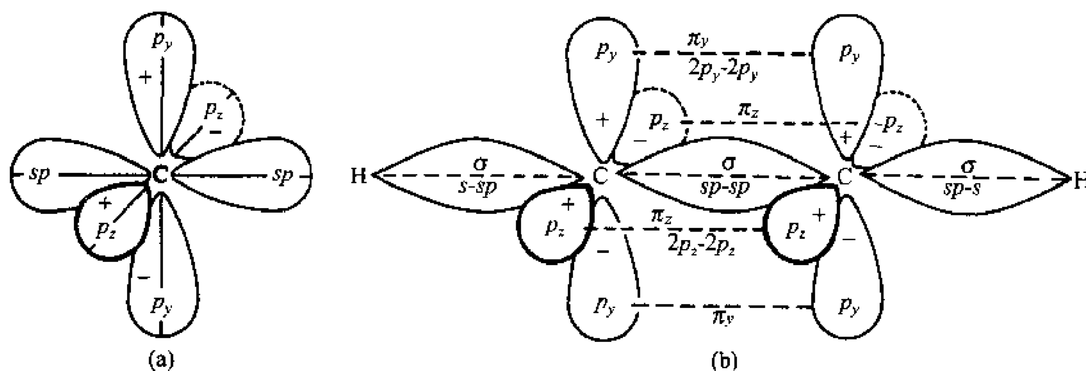


图 8-1

问题 8.4 为什么 C≡C 叁键的键长(0.120nm)比 C═C 双键键长(0.133nm)和 C—C 单键键长(0.154nm)短。

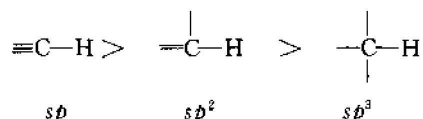
解 ☞ 在 C≡C 中的 C 原子核被 6 个电子(在 3 个键中)屏蔽，而 C═C 或 C—C 中的核分别是 4 个或两个电子。存在的屏蔽电子越多，—C≡C—的 C 原子核就越接近，因而可使轨道重叠更多，键更牢固，键长更短。

问题 8.5 用—C≡C—的轨道图解释下列问题：(a)$CH_3C≡CC_2H_5$ 不存在几何异构体；(b)炔键氢具有酸性，如：

$$HC≡CH + NH_2^- \longrightarrow HC≡C:^- + NH_3 \qquad (pK_a = 25)$$

解 ☞ (a) sp 杂化键呈线形，因而不会出现取代基位于多重键的不同位置的顺反异构体。

(b) 根据规则："C—H 键中的 C 使用的杂化轨道中的 s 轨道成分越多，H 的酸性越强。"因而碳氢化合物的 H 的酸性顺序为



$$≡C—H > \ =C—H \ > \ —C—H$$

sp $\quad sp^2$ $\quad sp^3$

问题 8.6 (a)依照 C 使用的杂化轨道找出表 8-1 中 C—H，C—C 键长和键能数据的关系；(b)预测在 CH_3CH_3，CH_2═CH—CH═CH_2 和 H—C≡C—C≡C—H 中 C—C 的相对键长。

表 8-1

化合物	键	键长/nm	键能/kJ/mol
(1) CH_3—CH_3	—C—H	0.110	410
(2) CH_2═CH_2	═C—H	0.108	423
(3) H—C≡C—H	≡C—H	0.106	460
(4) CH_3—CH_3	C—C—	0.154	356
(5) CH_3—CH═CH_2	C—C═	0.151	377
(6) CH_3—C≡C—H	C—C≡	0.146	423

解 ☞ 随键长的减小，键能增加；键长越短，轨道重叠越多，键越强。

(a) C 的杂化特征是：(1)C_{sp^3}-H_s，(2)C_{sp^2}-H_s，(3)C_{sp}-H_s，(4)C_{sp^3}-C_{sp^3}，(5)C_{sp^3}-C_{sp^2} 和(6)C_{sp^3}-C_{sp}。从(1)到(3)，C—H 键长随 C 原子拥有的杂化轨道中的 s 轨道成分的增加而减小，同样地，从(4)到(6)中，C—C 键具有类似的情况，因而 C—C 键长也随着 C 原子使用的杂化轨道中的 s 轨道成分的增加而变短。

(b)C—C 键中 C 原子的杂化特征是：$CH_3—CH_3$，C_{sp^3}-C_{sp^3}；$CH_2=CH—CH=CH_2$，C_{sp^2}-C_{sp^2}；$H—C≡C—C≡C—H$，C_{sp}-C_{sp}。键长随着 *s* 成分的增加而减小，因而 C—C 的相对键长应按如下顺序减小：

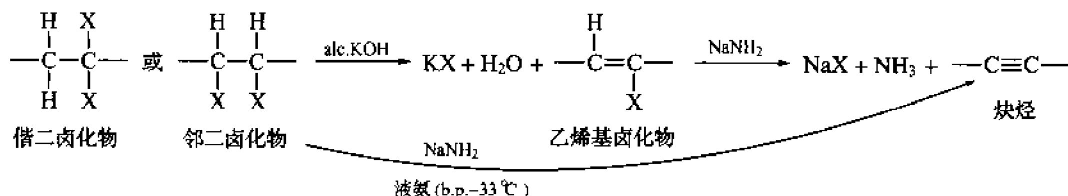
$$CH_3CH_3 > CH_2=CH—CH=CH_2 > HC≡C—C≡CH$$

观察到的键长分别为 0.154nm，0.149nm，0.138nm。

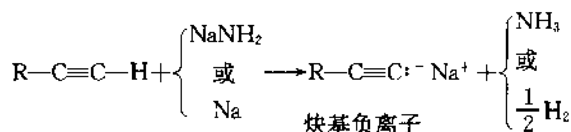
实验室制法

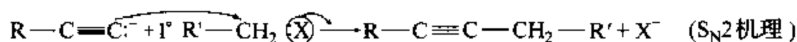
1. 邻二卤化物或偕二卤化物脱去卤化氢

乙烯基卤化物需要强碱氨基钠($NaNH_2$)。



2. 乙炔基上的伯烷基取代；≡C—H 的酸性[见问题 8.5(b)]



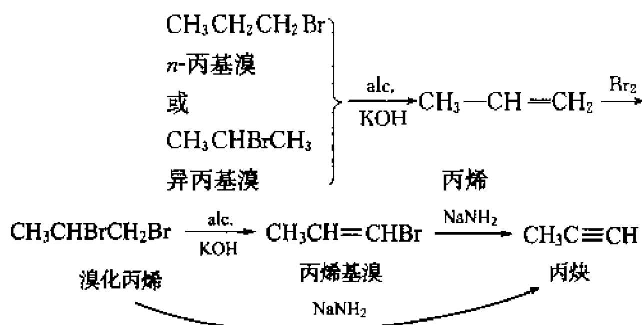


问题 8.7　请解释为什么 $CH_3CHBrCH_2Br$ 不与 KOH 反应得到 $CH_2=CHCH_2Br$。

解 ☞　在 E2 消除反应中酸性较强的 H 首先被消除。Br 的诱导效应增加了与 Br 原子相连的 C 原子上的 H 的酸性，为了获得题目所示的化合物，必须脱去酸性较弱的 H(CH_3 中的 H)，那是不可能的。

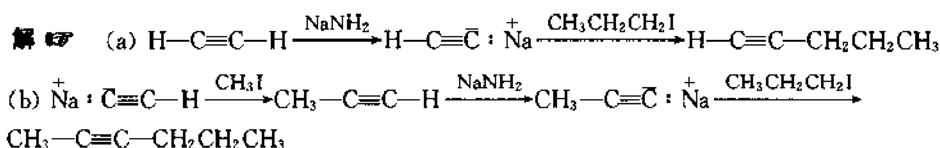
问题 8.8　写出由异丙基溴或丙基溴合成丙炔的路线。

解 ☞



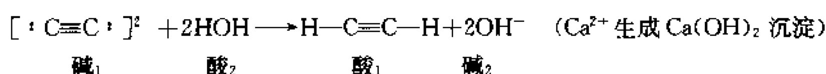
问题 8.9　由乙炔和其他的有机、无机试剂(不能有重复步骤)合成下列化合物：(a)1-戊炔；(b)2-己炔。

解 ☞



问题 8.10　工业上乙炔用碳化钙制得：$CaC_2+2H_2O \longrightarrow HC≡CH+Ca(OH)_2$。用 Brönsted 酸碱理论描述这个反应。

解 ☞　C_2^{2-} 是由乙炔失去两个 H 得到的碱

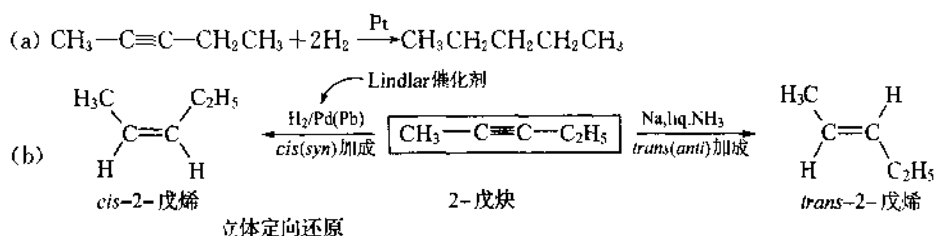


8.2 乙炔的化学性质

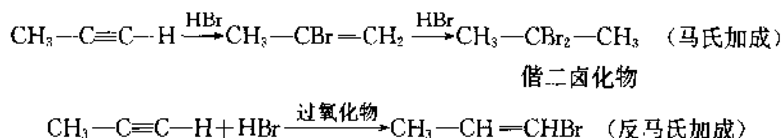
三键的加成反应

炔烃的亲核π电子加氢和亲电加成反应类似于烯烃。炔烃可以加成1或2mol试剂，但反应活性较烯烃弱(对 H_2 除外)。

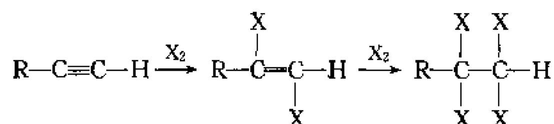
1. 氢化反应



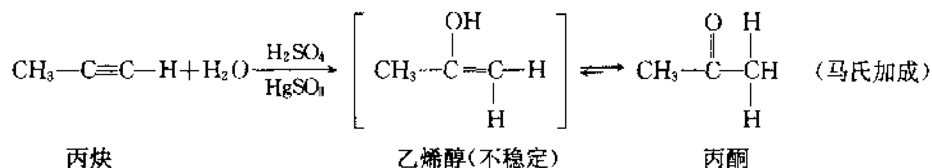
2. HX加成(HCl,HBr,HI)——一分子反式加成



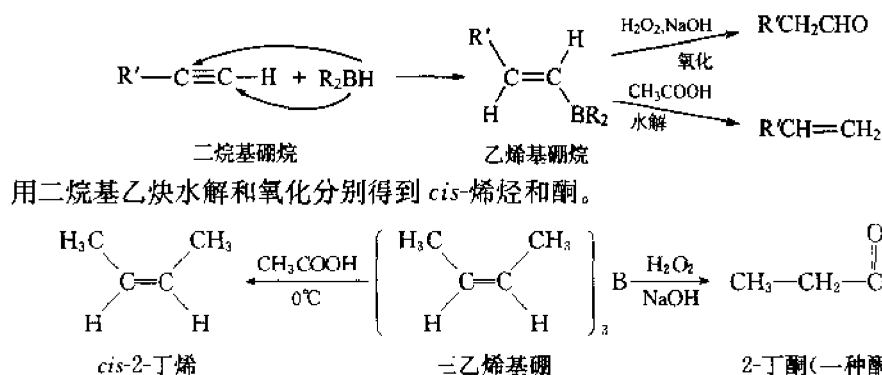
3. 卤素加成(Br_2,Cl_2)——一分子反式加成



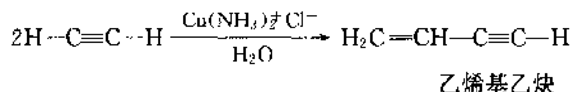
4. H_2O 加成(水合作用生成羰基化合物)



5. 硼氢化物加成



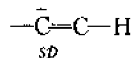
6. 二聚反应



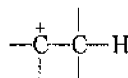
7. 亲核反应

问题 8.11 依据机理解释为什么乙炔对于如 HX 或 Br_2 的亲电加成反应活性比乙烯弱?

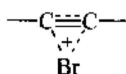
解 ☞ 乙炔和乙烯的亲电加成机理是类似的,当 HX 加成到三键上时,中间体是一个在 *sp* 杂化的 C 原子上带有正电荷的 C 正离子,



这种乙烯基型的碳正离子没有从乙烯形成的类似碳正离子稳定,因为乙烯形成的碳正离子是在 sp^2 杂化的 C 原子上带正电荷。



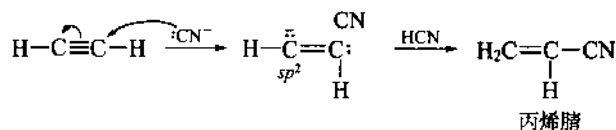
用 Br_2 等加成物形成的中间体是一种溴鎓型的离子

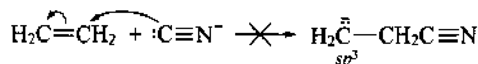


在这种离子中,部分正电荷被分散到 C 原子上,因为这些 C 原子具有类似于 *sp* 的杂化特征,所以这些 C 原子比由乙烯形成的溴鎓离子中 sp^2 杂化的 C 原子更难承受这些正电荷,所有这些原因导致在与 Br_2 加成反应活性上乙炔小于乙烯。

问题 8.12 解释为什么在亲核加成中(如 CN^-),炔烃不同于烯烃?

解 ☞ 在炔烃与 CN 加成反应中,中间体碳负离子在一个 sp^2 杂化的 C 原子上有一对孤对电子,它比由乙烯与亲核试剂加成形成的 sp^3 杂化的碳负离子更稳定、更容易形成。

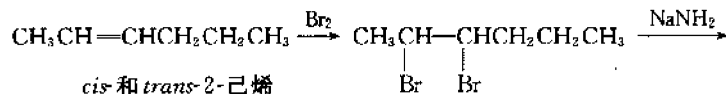


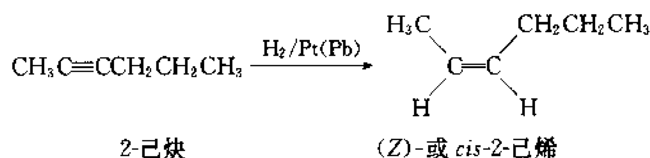


问题 8.13 3-溴己烷去卤化氢反应得到顺-2-己烯和反-2-己烯的混合物,如何把它转化为纯净物:(a)顺-2-己烯;(b)反-2-己烯。

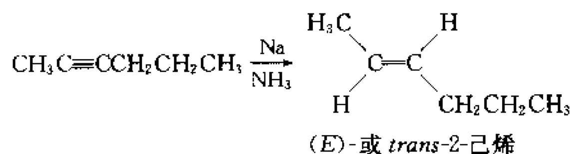
解 ☞ 纯净的烯烃几何异构体可以由相应的炔烃通过立体选择性还原得到。

(a) 使用 Lindlar 催化剂氢化 2-己炔可得到 98%的顺-2-己烯。



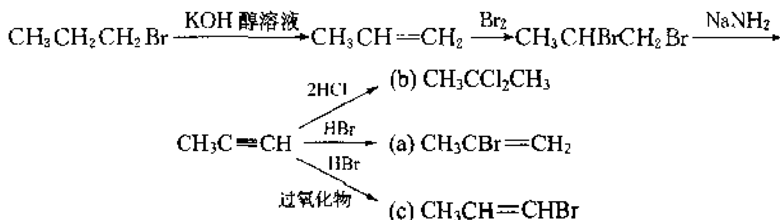


(b)2-己炔在 Na 的氨溶液中的还原反应可得到反式产物



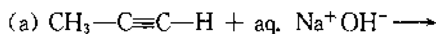
问题 8.14 列出由 $CH_3CH_2CH_2Br$ 转化为下列化合物的步骤:(a)$CH_3CBr{=}CH_2$;(b)$CH_3CCl_2CH_3$;(c)$CH_3CH{=}CHBr$。

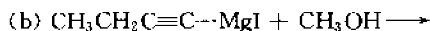
解 ☞ 和通常的作法一样，我们回想一下逆向合成法，每一种产物都由 $CH_3C \equiv CH$ 合成，而 $CH_3C \equiv CH$ 是由 $CH_3CH=CH_2$ 合成的。

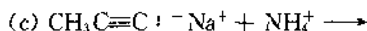


1-炔烃的酸性和盐[见问题 8.5(b)]

问题 8.15 下列化合物是否会发生反应？写出反应产物及原因。







解 ☞ (a) 不能。产物为较强的酸 H_2O 和较强的碱 $CH_3C \equiv C:^-$。

(b) 可以。产物为较弱的酸 $CH_3CH_2C \equiv C:H$ 和较弱的碱 $MgI(OCH_3)$。

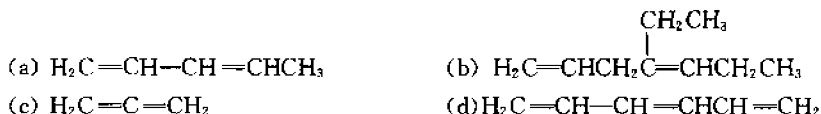
(c) 可以。产物为较弱的酸丙炔和较弱的碱 NH_3。

问题 8.16 某分子式为 C_5H_8 的化合物，可同 Ag^+ 反应生成沉淀，也可被还原为 2-甲基丁烷，推断该化合物的结构式。

解 ☞ 生成的沉淀表明在 C 链的末端存在一个含酸性 H 的炔键，带—C≡CH 的其他 3 个 C 必须以 $(CH_3)_2CH$ 的基团形式存在，因为它可被还原为 $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$。很显然该化合物的结构式为 $(CH_3)_2CH—C \equiv CH$。

8.3 键二烯烃

问题 8.17 用 IUPAC 法命名下列化合物并按照累积双键，共轭双键，孤立双键分类。



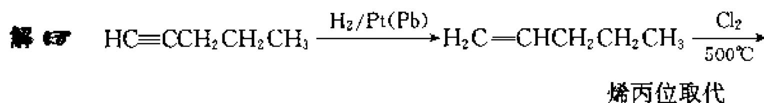
解 ☞ (a) 1,3-戊二烯，共轭双键，因为具有交替的双键和单键，即—C=C—C=C—。(b) 4-乙基-1,4-庚二烯，孤立双键，因为双键之间被一个以上的 sp^3 杂化 C 隔开，即—C=C—$(CH_2)_n$—C=C—。(c) 1,2-丙二烯，累积双键，因为两个双键在同一个 C 原子上，即—C=C=C—。(d) 1,3,5-己三烯，共轭双键，因为具有交替的双键和单键。

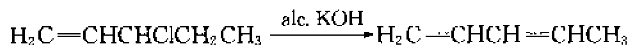
问题 8.18 根据下列二烯烃的氢化热 ΔH_h(kJ/mol)，比较它们的稳定性(为了便于比较，1-戊烯的 ΔH_h 定为 −126)。

共轭双键	$H_2C=CH—CH=CH—CH_3$ 1,3-戊二烯	−230
孤立双键	$H_2C=CH—CH_2CH=CH_2$ 1,4-戊二烯	−252
累积双键	$H_2C=C=CH—CH_2CH_3$ 1,2-戊二烯	−297

解 ☞ 假定双键间无相互作用，计算出的 ΔH_h 为 $2\times(-126)=-252$。与 −252 相比，ΔH_h 的测定值越负，双烯越不稳定；ΔH_h 的测定值越趋向正值，双烯越稳定，因此，共轭双烯最稳定，累积双烯最不稳定；在适当的条件下，丙二烯类化合物趋向于重排为共轭双烯类化合物。

问题 8.19 写出 $HC \equiv CCH_2CH_2CH_3 \longrightarrow H_2C=CH—CH=CHCH_3$ 的转化步骤。





问题 8.20　分别用扩展 π 键理论和共振论解释共轭双烯的稳定性。

解 (a) 共轭双烯的 4 个 p 轨道是相邻和平行的(见图 8-2),并相互重叠形成一个包括全部 4 个 C 原子的扩展 π 系统,这使得分子更加稳定,能量更低。

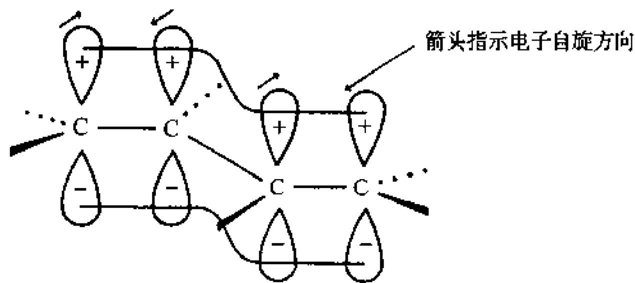
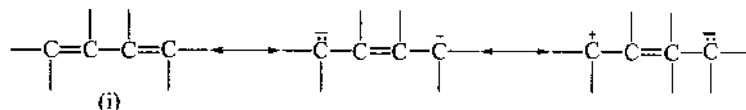


图 8-2

(b) 共轭双烯是一个共振杂化系统:



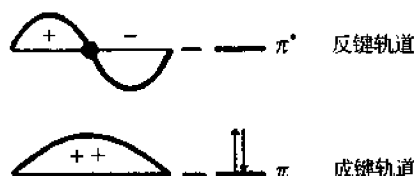
结构(i)有 11 个键,比另外两个只有 10 个键的结构作出的贡献大得多,既然这些结构作出的贡献是不均衡的,则共振能较小。

8.4　分子轨道理论和离域 π 系统

回顾 2.2 节,MO 理论主要集中讲述离域 π 系统如共轭多烯的 p AO(原子轨道)的相互作用。这个理论认为,p AO 相互作用的数目就是形成的 π 分子轨道的数目。分子轨道被看成是固定的波,它们的相对能量随相应的波中节点数目的增加而增加。节点或许出现在 C 原子上,用 0 表示,而不是用+或-号表示。在一个偶数个分子轨道的线性系统中,有一半是成键的分子轨道 MO,而另一半是反键的 MO*。在一个奇数数目的分子轨道中,中间能量的分子轨道是非成键的(MO^n)。在离域 π 系统中,电子首先进入成键轨道,然后进入非键轨道(如果存在),如果必要,最后进入反键轨道。在每个分子轨道中,不会超过两个电子。在 MO 中的电子能增强成键的强度,而在 MO* 中的电子会消弱成键强度,在 MO^n 中的电子则没有影响。通常地,我们并不完全表示出整个轨道,为简化起见,我们只用 p AO 的上叶的符号表示。

问题 8.21　应用 MO 理论解释乙烯的 π 系统。

解 双键(C=C)的每个 C 都有一个 p AO,这两个 p AO 提供了两个分子轨道。一个低能量的成键轨道 MO 和一个高能量的反键轨道 MO*。每个 p AO 都有 1 个电子,这两个电子都进入 π 分子轨道中。分子轨道按能量由低至高的顺序接受电子。在任何分子轨道中,自旋相反的电子数都不会超过两个。对乙烯来说,两个 p 电子(用↑和↓表示),进入成键轨道 MO 中;反键轨道 MO* (π^*)没有电子。注意到,为了简化起见,只用相互作用的 p 轨道的上叶符号表示。带有任何节点的固定波,在能级上显示是叠加的。



问题 8.22　应用 MO 理论解释 1,3-丁二烯并比较它与乙烯的分子轨道的相对能量。

解 ☞　4个 p AO(见图8-2)给出4个分子轨道,如图8-3所示。无论什么地方只要有从+到-的转化,就有一个节点,用一个大黑点表示。注意到这个二烯的 π_1 轨道的能量比乙烯的 π 轨道能量要低。

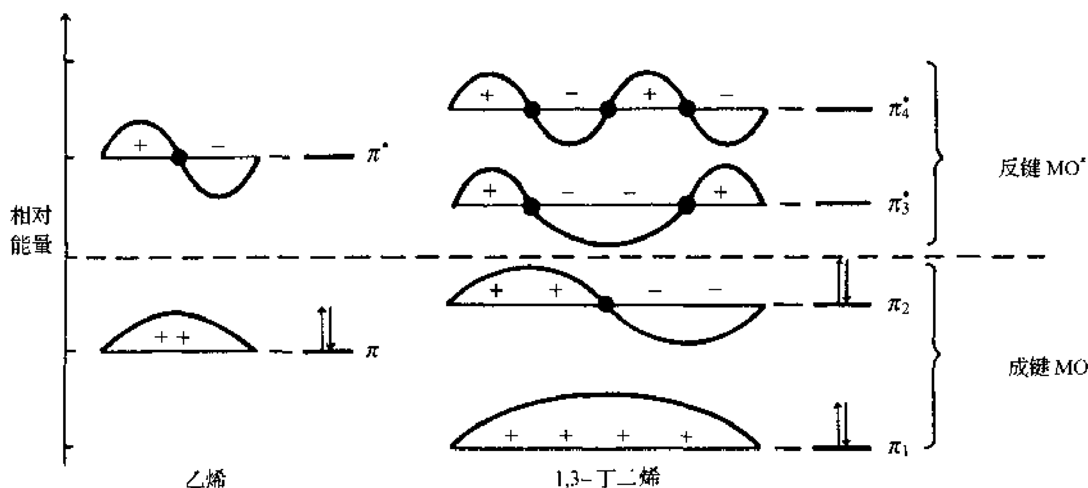


图8-3

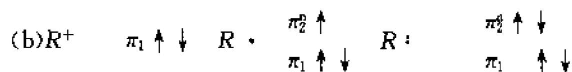
在线性 π 系统中,分子轨道的相对能量是通过相邻 p 轨道沿链成对叠加决定的。成键轨道相互作用(用+与+或-与-表示)的剩余部分,代表成键 MO;反键轨道相互作用(用+与-表示)的剩余部分,代表反键轨道 MO*。

问题 8.23　如何解释在图8-3中所示的能量图与共轭双烯比孤立二烯更稳定的事实是一致的?

解 ☞　共轭双烯 $\pi_1+\pi_2$ 的能量比乙烯 π 键能量的2倍少。两个乙烯 π 键相当于孤立双烯。

问题 8.24　(a)将 MO 理论用于烯丙型系统,表示出分子轨道的相对能量并指出成键轨道,非键轨道或反键轨道。(b)给碳正离子 $C_3H_5^+$,自由基 $C_3H_5\cdot$ 和碳阴离子 $C_3H_5^-$ 插入电子,并比较三种物质的相对能量。

解 ☞　(a) 3个 p AO给出3个分子轨道,如图8-4所示。既然在这个线性系统中 p AO的数目为奇数,则具有中间能量的分子轨道是非键的(π_2^n)。注意这 MO^n 的节点在C上,用0表示。如果成键轨道的电子对数与反键轨道的电子对数相等或没有叠加,则 MO^n 可以被标识。



在 π_2^n 轨道中的电子对系统的稳定性没有明显的影响,因此,这三类都比相应的烷基系统 $C_3H_7^+$,$C_3H_7\cdot$ 和 $C_3H_7^-$ 稳定。由于多余的电子确实会稍微增加电子之间的排斥力,因此稳定性顺序为:$C_3H_5^+ > C_3H_5\cdot > C_3H_5^-$。

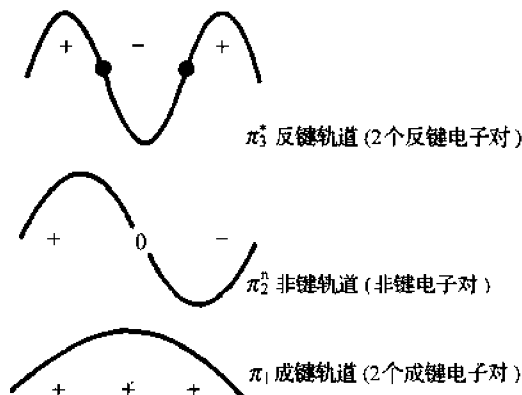


图8-4

8.5　共轭二烯烃的加成反应

1,2-和 1,4-加成

共轭双烯的典型，1,3-丁二烯，如下列用 HBr 加成的那样，都能进行 1,2 和 1,4 加成。

$$H_2C(H)\text{—}CH\text{=}CHCH_2Br \xleftarrow{1,4\text{-加成}} \boxed{H_2C\text{=}CHCH\text{=}CH_2 + HBr} \xrightarrow{1,2\text{-加成}} H_2C(H)\text{—}CH(Br)\text{—}CH\text{=}CH_2$$

问题 8.25　根据亲电加成机理解释 1,4-加成。

解 ☞　亲电试剂(H^+)加成生成一个在 C^2 和 C^4 离域的带正电荷的烯丙型碳正离子(共振形成 II 和 III)，这个阳离子把亲核剂加在 C^2 上生成 1,2-加成产物，加在 C^4 上生成 1,4-加成产物。

$$\underset{(\mathrm{I})}{H_2C\text{=}CH\text{—}CH\text{=}CH_2} \xrightarrow[-Br^-]{H\text{:}Br} \left\{\begin{matrix} H_2\overset{1}{C}(H)\text{—}\overset{2}{C}^{+}H\text{—}\overset{3}{C}H\text{=}\overset{4}{C}H_2\ (\mathrm{II}) \\ \updownarrow \\ H_2\overset{1}{C}(H)\text{—}\overset{2}{C}H\text{=}\overset{3}{C}H\text{—}\overset{4}{C}^{+}H_2\ (\mathrm{III}) \end{matrix}\right\} \xrightarrow{+Br^-} \left\{\begin{matrix} H_2C(H)\text{—}CH(Br)\text{—}CH\text{=}CH_2 \\ 1,2\text{-加成物} \\ H_2C(H)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_2(Br) \\ 1,4\text{-加成物} \end{matrix}\right.$$

碳正离子形成的相对速率为：3°，2°烯丙基 > 1°烯丙基，2°>1°>CH_3^+。

控制因素

主产物经过 $\Delta H^{\ddagger}$ 最低的过渡态形成的反应称为**速率控制**反应。主产物具有较低的(更负的)ΔH 的反应称为**热力学控制**的反应。温度升高反应可由速率控制变为热力学控制，特别是速控反应产物的生成是可逆的时候。

问题 8.26　使用反应的焓图解释下列现象。从常见中间体烯丙基碳正离子开始。

$$HBr + H_2C\text{=}CH\text{—}CH\text{=}CH_2 \xrightarrow{-80℃} 80\%\ \underset{1,2\text{-加成}}{H_2C(H)\text{—}CH(Br)\text{—}CH\text{=}CH_2} + 20\%\ \underset{1,4\text{-加成}}{H_2C(H)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_2(Br)}$$

$$\downarrow +40℃$$

$$HBr + H_2C\text{=}CH\text{—}CH\text{=}CH_2 \xrightarrow{+40℃} 20\%\ H_2C(H)\text{—}CH(Br)\text{—}CH\text{=}CH_2 + 80\%\ H_2C(H)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_2(Br)$$

解 ☞　产物不同原因在第二步反应，Br^- 与烯丙基 R^+ 反应有不同的焓变引起的，见图 8-5。

焓
$\Delta H^{\ddagger}$ 1,4-加成
起点
$\Delta H^{\ddagger}$ 1,2-加成
$+Br^-$
$H_2C(H)CH\text{=}CH\text{=}CH_2^{+}$　(R^+)
H^+
$H_2C\text{=}CHCH\text{=}CH_2$ (反应物)
$H_2C(H)\text{—}CH\text{=}CH\text{—}CH_2(Br)$ 1,4-加成 (产物)
$H_2C(H)\text{—}CH(Br)\text{—}CH\text{=}CH_2$ 1,2-加成 (产物)
反应进程
← 40℃　　-80℃ →

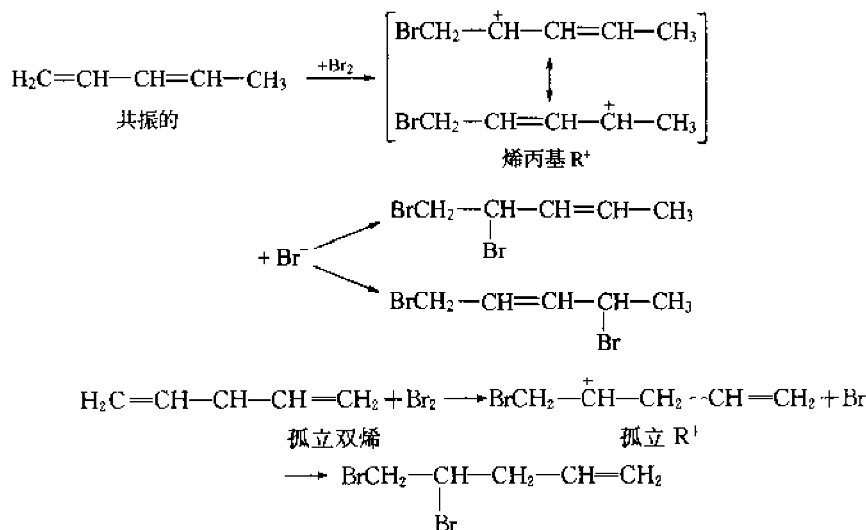
图 8-5

在 -80℃，速率控制产物 1,2-加成物容易得到是因为它的形成过程具有较低的 $\Delta H^{\ddagger}$。1,2-加

成物的生成过程是可逆的，可重新形成中间体烯丙基碳正离子 R^+。在 40℃时，R^+ 经过高能过渡态形成更稳定的热力学控制产物 1,4-加成物。因 1,4-加成物具有较高的 $\Delta H^{\ddagger}$，所以，1,4-加成物较 1,2-加成物难于重新生成碳正离子。1,4-加成物在 C═C 上有较多的 R 基，因而具有较低的焓。

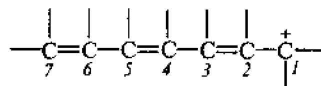
问题 8.27 解释为什么共轭双烯 1,3-戊二烯与 1mol 的 Br_2 反应比孤立双烯 1,4-戊二烯快。

解 ☞ 反应产物如下：



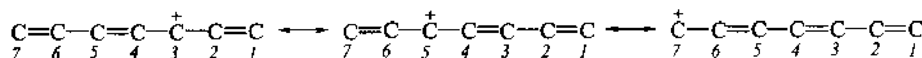
共轭双烯的中间体碳正离子是烯丙基碳正离子，它比孤立双烯的中间体孤立碳正离子更稳定。因为生成焓值较低的烯丙基 R^+ 的速控步骤的第一步的过渡态也具有较低的焓，反应的 $\Delta H^{\ddagger}$ 较小，反应速率较快。值得注意的是虽然共轭双烯更稳定，但它的反应速率更快。

问题 8.28 (a) 下列 R^+ 中的其他 C 原子哪一个也带有正电荷？

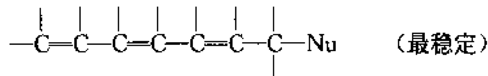


(b) $:Nu^-$ 可与这些 C 原子中的哪一个反应生成热力学控制产物？

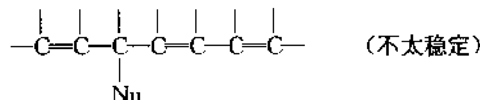
解 ☞ (a) C^3，C^5，C^7，这些碳原子处于交替的位置。



(b) $:Nu^-$ 加在同等的 C^1 或 C^7 上，可获得共轭三烯

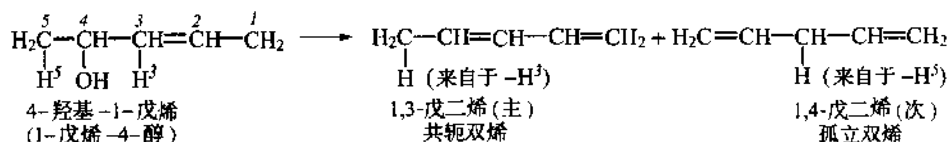


加在 C^3 或 C^5 上获得的三烯仅有两个共轭的 C═C 基团。



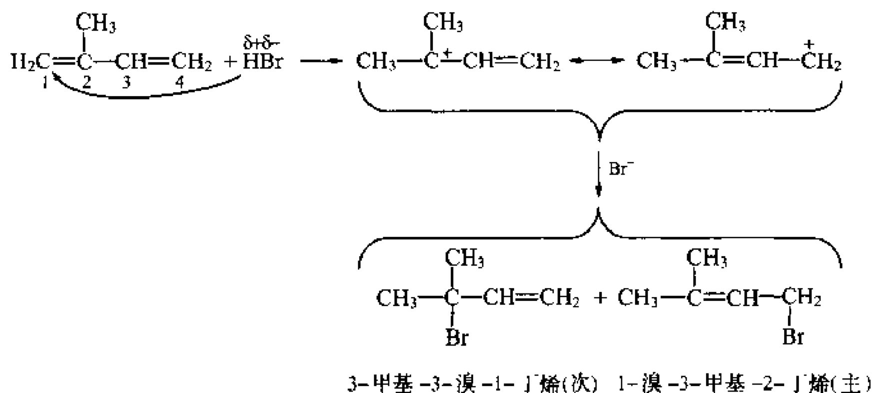
问题 8.29 写出 $H_2C═CHCH_2CH(OH)CH_3$ 在酸催化下脱水的主产物和次产物的结构式。

解 ☞ 脱水反应可能脱去 C^3 或 C^5 上的 H。



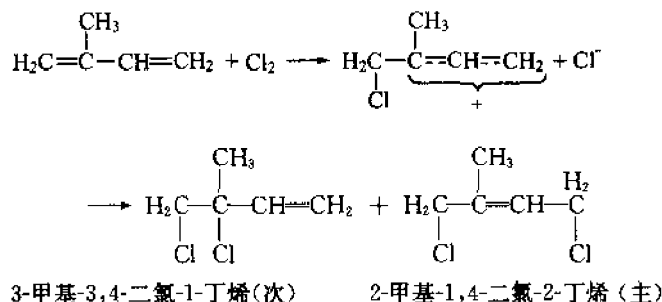
问题 8.30　写出 $H_2C=C(CH_3)CH=CH_2$ 与(a)HBr,(b)Cl_2 反应的中间体 R˙ 的结构式及产物。

解 ☞　(a) 与加在 C^2 或 C^3 上分别形成的非烯丙基 1°R˙ $H_2\overset{+}{C}-CH(CH_3)CH=CH_2$ 和 $H_2C=C(CH_3)CH_2-\overset{-}{C}H_2$ 相比,H^- 加在 C^1 上形成更稳定的烯丙基 3°R^+;或加在 C^4 上生成 2°烯丙基 R^+ $H_2C=C(CH_3)\overset{+}{C}HCH_3$。



3-甲基-3-溴-1-丁烯(次)　1-溴-3-甲基-2-丁烯(主)

(b) Cl^+ 也加在 C^1 上形成杂化的烯丙基 R˙ 。

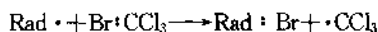


3-甲基-3,4-二氯-1-丁烯(次)　　2-甲基-1,4-二氯-2-丁烯(主)

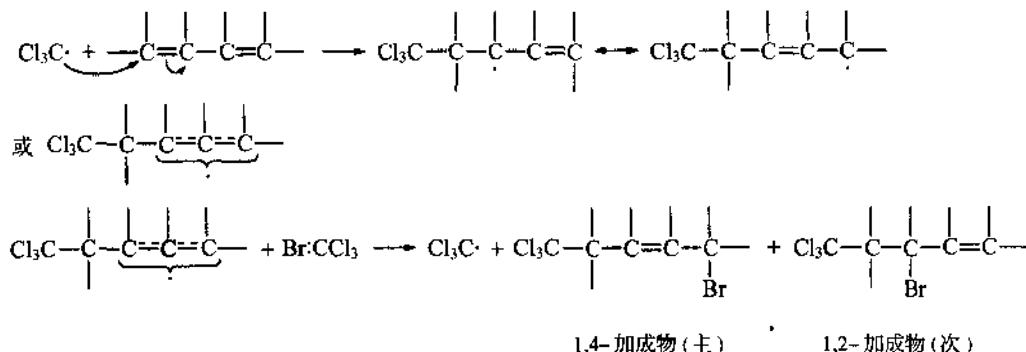
问题 8.31　写出 $BrCCl_3$ 与 1,3-丁二烯的光催化加成反应的链引发阶段和链增长阶段的反应式,并用中间体的结构式解释:(a)共轭双烯的反应活性比烯烃强;(b)定向加成。

解 ☞

链引发



链增长



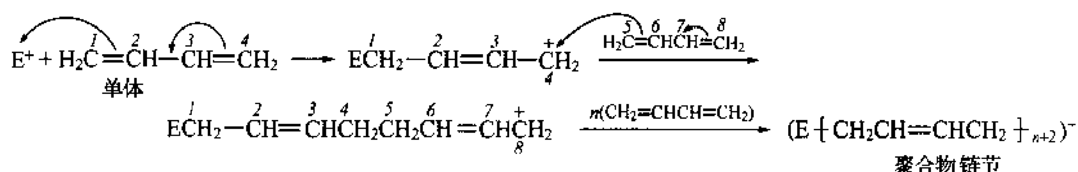
1,4-加成物(主)　　1,2-加成物(次)

(a) 在第一步链增长阶段形成的烯丙基自由基与烯烃形成的烷基自由基相比,稳定性较高,所需 $\Delta H^{\ddagger}$ 较小。自由基稳定性顺序为:烯丙基>3°>2°>1°。

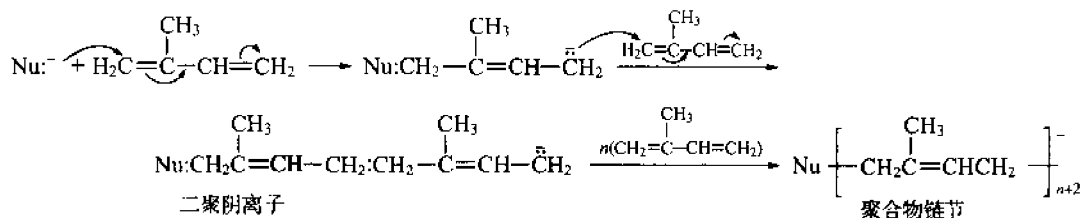
(b) 因为两种产物的相对稳定性不同,1,4-定向加成类似于离子加成反应。

8.6 二烯烃的聚合反应

亲电催化(聚合)反应

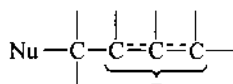


亲核或阴离子聚合反应



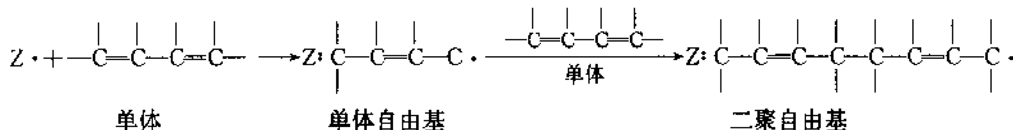
这个加成反应是立体定向的，产生的聚合物都是顺式构型。

因为共轭双烯形成更稳定的烯丙基碳阴离子，所以它们比单烯更易受到亲核基团的进攻，

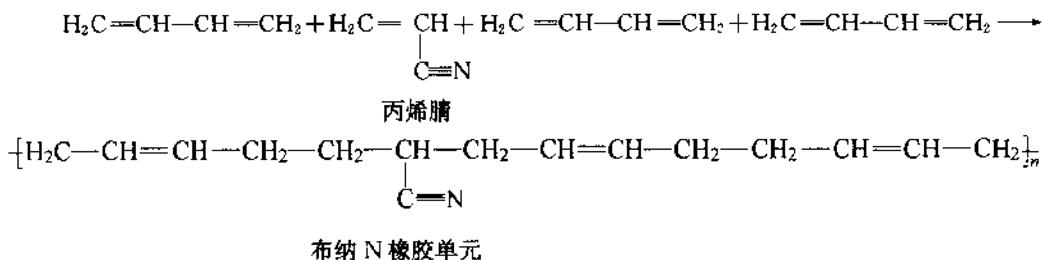


像烯丙基碳正离子一样，通过在扩展 π 上的电荷离域作用，使烯丙基碳负离子稳定下来。

自由基聚合反应

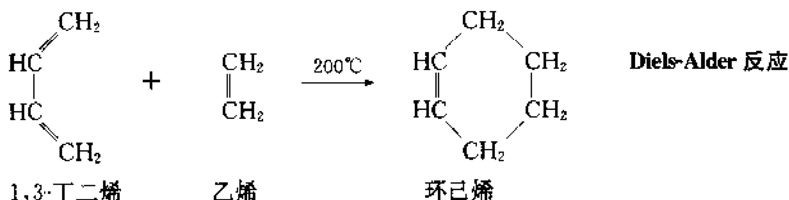


通过与其他不饱和化合物如丙烯腈 $H_2C=CH—CN$ 等共聚，共轭双烯的聚合物的性能得以改进和提高。



8.7 环加成反应

一个称为**亲双烯体**的烯烃，与一个共轭双烯通过 1,4 加成反应，生成环状化合物，这个反应是一个很有用的合成反应。



8.8　炔烃化学小结

制备

1.工业制法

$2CH_4(-3H_2) \xrightarrow{O_2} HC\equiv CH$

2.实验室制法

(a)三重键的生成

去卤化氢反应

$RCHXCH_2X$ 或 $RCH_2CHX_2 + KNH_2 \longrightarrow R-C\equiv CH$

(b)乙炔的烷基化

$HC\equiv CH + NaNH_2 \longrightarrow HC\equiv CNa \xrightarrow{RX} R-C\equiv CH$

$HC\equiv CH + RMgX \longrightarrow HC\equiv CMgX \xrightarrow{RX} R-C\equiv CH$

性质

1.加成反应

$+Cu(NH_3)_2Cl \longrightarrow H_2C=CH-C\equiv CH$（由 $HC\equiv CH$）

$+H_2/Pt(Pb) \longrightarrow RCH=CH_2$ (*syn*)

$+Na,NH_3 \longrightarrow RCH=CH_2$ (*anti*)

$+HX \longrightarrow RCX=CH_2 \xrightarrow{+HX} RCX_2CH_3$

$+HOH(Hg^{++},H^+) \longrightarrow R-CO-CH_3$

$+X_2 \longrightarrow RCX=CHX \xrightarrow{+X_2} RCX_2-CHX_2$

$+R_2'BH \longrightarrow RCH=CHBR_2'$；$\xrightarrow{+HOAc} RCH=CH_2$；$\xrightarrow{+H_2O_2} RCH_2CH=O$

2.酸性 H 的取代反应

$+NaNH_2 \longrightarrow RC\equiv CNa$

$+Ag(NH_3)_2^+ \longrightarrow RC\equiv CAg$

$+R'MgX \longrightarrow RC\equiv CMgX + R'H$

8.9　二烯烃化学小结

制备（产物均为 $H_2C=CHCH=CH_2$）

1. 二醇脱水反应

$HOCH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH \xrightarrow{-2H_2O}$

2. 脱氢（工业制法）

烷烃：　$CH_3CH_2CH_2CH_3-2H_2$

烯烃：　$H_2C=CHCH_2CH_3-H_2$

3. 脱卤化氢反应

二卤化物：$CH_3CHXCH_2CH_2X \xrightarrow{alc\ KOH}$

烯丙基卤化物：$H_2C=CHCHXCH_3 \xrightarrow{alc.KOH}$

性质

1. 氢气加成反应

$+2H_2 \longrightarrow$ 丁烷

2. 极性加成反应

$+Cl_2 \longrightarrow$ 1,2-+1,4-二氯丁烯

$+2Cl_2 \longrightarrow$ 1,2,3,4-四氯丁烷

$+HI \longrightarrow$ 3-碘丁烯+1-碘丁烯

$+ \xrightarrow[Nu]{E\text{或}} \left(CH_2CH=CH-CH_2\right)_n$ 聚合物链节

3. 自由基加成

$+BrCCl_3 \longrightarrow$ 1,2-和 1,4-加成物

$+R\cdot \longrightarrow \left(CH_2-CH=CH-CH_2\right)_n$ 聚合物

4. Diels-Alder反应

$+H_2C=CH_2 \longrightarrow$ 环己烯（H_2C—CH═CH—CH_2—CH_2—CH_2 成环）

补 充 问 题

问题 8.32　以列表的形式列出分子式为 C_6H_{10} 的共轭和孤立双烯的(a)结构式及 IUPAC 命名；(b)可能存在的几何异构体；(c)臭氧分解产物。

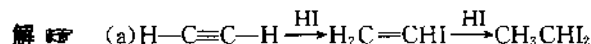
解 ☞　见表 8-2。表中加框的 C═C 表示与几何异构体有关。

表 8-2

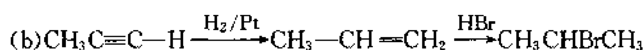
(a)结构式和名称	(b)几何异构体数	(c)臭氧分解产物
(1) $H_2C=CH-\boxed{CH=CH}-CH_2-CH_3$ 1,3-己二烯	2	$H_2C=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_2CH_3$
(2) $H_2C=CH-CH_2-\boxed{CH=CH}\ CH_3$ 1,4-己二烯	2	$H_2C=O, O=CHCH_2CH=O, O=CHCH_3$
(3) $H_2C=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 1,5-己二烯	无	$H_2C=O, O=CHCH_2CH_2CH=O, O=CH_2$
(4) $H_2C=C(CH_3)-\boxed{CH=CH}-CH_3$ 2-甲基-1,3-戊二烯	2	$H_2C=O,\ O=C(CH_3)-CH=O\ , O=CHCH_3$
(5) $H_2C=C(CH_3)-CH_2-CH=CH_2$ 2-甲基-1,4-戊二烯	无	$H_2C=O,\ O=C(CH_3)-CH_2CH=O\ , O=CH_2$
(6) $H_2C=CH-\boxed{C(CH_3)=CH}-CH_3$ 3-甲基-1,3-戊二烯	2	$H_2C=O,\ O=CH-C(CH_3)=O\ , O=CHCH_3$
(7) $H_2C=CH-CH=C(CH_3)-CH_3$ 4-甲基-1,3-戊二烯	无	$H_2C=O, O=CH-CH=O,\ O=C(CH_3)-CH_3$
(8) $CH_3-\boxed{CH=CH}-\boxed{CH=CH}-CH_3$ 2,4-己二烯	3 *cis*,*cis*; *cis*,*trans*; *trans*,*trans*	$CH_3CH=O, O=CH-CH=O, O=CHCH_3$
(9) $H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)=CH_2$ 2,3-二甲基-1,3-丁二烯	无	$H_2C=O,\ O=C(CH_3)-C(CH_3)=O\ , O=CH_2$
(10) $H_2C=C(CH_2CH_3)-CH=CH_2$ 2-乙基-1,3-丁二烯	无	$H_2C=O,\ O=C(CH_2CH_3)-CH=O\ , O=CH_2$
(11) $H_2C=CH-CH(CH_3)CH=CH_2$ 3-甲基-1,4-戊二烯	无	$H_2C=O,\ O=CHCH(CH_3)-CH=O, O=CH_2$

问题 8.33 写出由给出的初始化合物制备下列化合物所需要的试剂及反应：(a)由乙炔制取亚乙基二碘(1,1-二碘乙烷)，(b)由丙炔制取异丙基溴，(c)由 2-丁炔制取外消旋的 2,3-二溴丁烷，(d)2-溴丁烷制取反-2-丁烯，(e)*n*-丙基溴制取 2-己炔，(f)1-戊烯制取 2-戊炔。

解 ☞

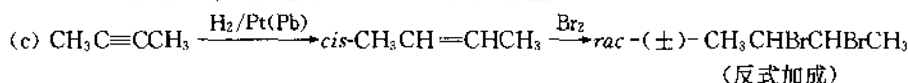


(a) $H-C\equiv C-H \xrightarrow{HI} H_2C=CHI \xrightarrow{HI} CH_3CHI_2$



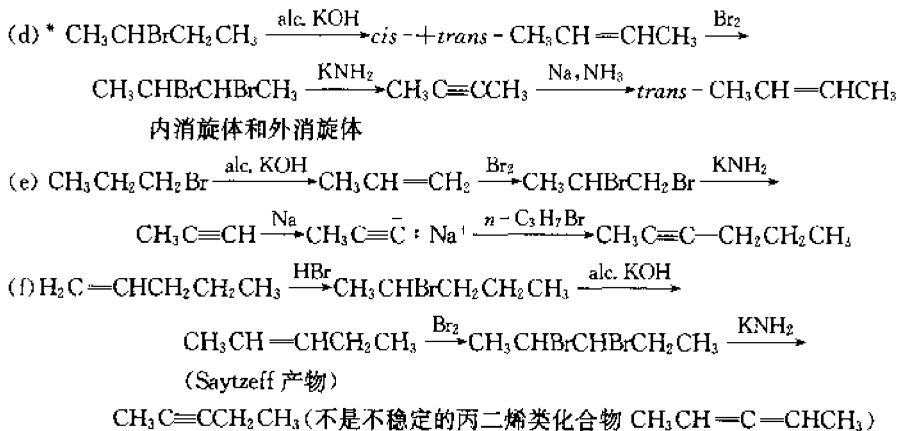
(b) $CH_3C\equiv C-H \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3CHBrCH_3$

首先加氢；此反应可在加 1mol 氢气后停止。

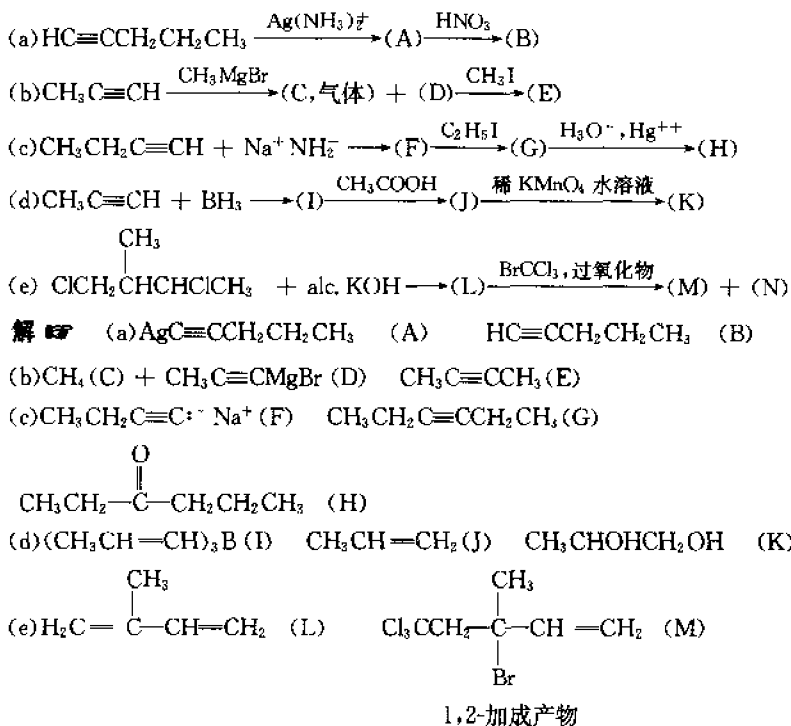


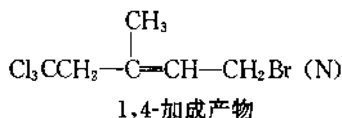
(c) $CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow{H_2/Pt(Pb)}$ *cis*-$CH_3CH=CHCH_3 \xrightarrow{Br_2}$ *rac*-(±)-$CH_3CHBrCHBrCH_3$

(反式加成)



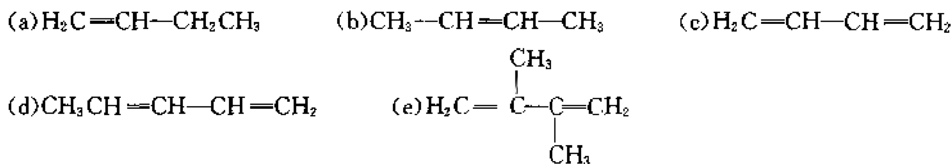
问题 8.34　写出有机化合物(A)～(N)的结构式：





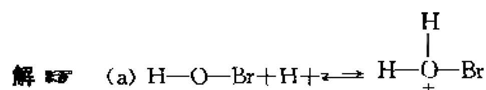
1,4-加成产物

问题 8.35　用“1”表示最不容易反应，用“5”表示最容易反应。用数字表示 HBr 与下列物质发生加成反应的相对活性大小。



解　共轭双烯生成更稳定的烯丙型 R^+，因此，它比烯烃有更高的反应活性。在不饱和碳上有烷基，也会增加反应活性。相对反应活性为：(a)1，(b)2，(c)3，(d)4，(e)5。

问题 8.36　写出丙炔与(a)HOBr，(b)Br_2+NaOH 反应的产物结构和机理。



---

* 反式和顺式烯烃是通过相应炔烃的立体定向还原制得的。

$$CH_3-C\equiv C-H + Br-\overset{+}{O}(H)-H \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}=C(H)(Br) + OH_2 \xrightarrow{-H^+} \left[CH_3-C(OH)=C(H)(Br)\right]$$

$$\xrightarrow{\text{互变异构}} CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-Br^{1)}$$

溴丙酮

(b) 丙炔与强碱反应生成亲核性碳负离子，这个碳负离子进攻 Br_2 中的 $\overset{\delta+}{Br}$ 取代 $:\ddot{Br}:^-$，生成1-溴丙炔。

$$CH_3-C\equiv C:H + :\ddot{O}:H^- \rightleftharpoons H_2O + CH_3-C\equiv C:^- \xrightarrow{:\ddot{Br}:\ddot{Br}:} CH_3-C\equiv C:\ddot{Br}: + :\ddot{Br}:^-$$

1-溴丙炔

问题 8.37 $^{14}CH_3CH=CH_2$ 经过烯丙自由基溴化处理，反应产物会只有 $H_2C=CH_2{}^{14}CH_3$ 吗？请解释。

解 ☞　不是的。产物由两种数目相同的 $H_2C=CH^{14}CH_2Br$ 和 $^{14}CH_2=CHCH_2Br$ 分子组成。去 H 产生了两种有贡献的共振杂化结构。这种结构中 ^{12}C 和 ^{14}C 有相同的反应活性，都能受到 Br_2 的进攻，都是形成自由基的部位。

$$Br\cdot + {}^{14}CH_3CH=CH_2 \longrightarrow HBr + {}^{14}\dot{C}H_2CH=CH_2 \leftrightarrow {}^{14}CH_2=CH\dot{C}H_2 \xrightarrow[-Br\cdot]{Br_2}$$

$$\left\{\begin{array}{l} Br^{14}CH_2CH=CH_2 \\ \quad + \\ {}^{14}CH_2=CHCH_2Br \end{array}\right. \quad \text{或 } Br^{14}CH_2CH={}^{14}CH_2$$

问题 8.38 (a)为 2-甲基-1,3-丁二烯的头尾聚合物链节画出示意结构。(b)解释聚合反应中的这种定向性，(c)指出怎样从这种聚合物的臭氧分解产物

$$CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-CH=O$$

来推断它的结构。

解 ☞　(a) 规则中头尾定向 1,4-加成的聚合物，带有下列重复单元(链节)

$$-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2-$$

(b) 这个定向规则来自于这样一个原理，即自由基中间体越稳定，产物生成越快。

$$R\cdot + CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 \longrightarrow R:CH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{\dot{C}}-CH=CH_2\,(3^\circ) \longleftrightarrow RCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH\dot{C}H_2\,(1^\circ)$$

$$[RCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\dot{C}H_2] + CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 \longrightarrow [RCH_2\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CHCH_2-CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\dot{C}H_2]$$

"头"　"尾"　　链节　生成的键

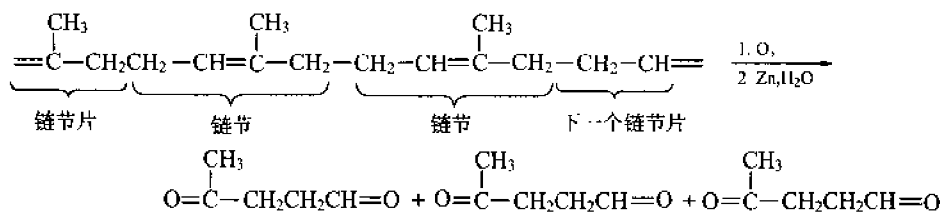
1°烯丙位比 3°烯丙位更具有反应活性，进攻另一个末端$=CH_2$ 得到的自由基是相对不稳定的。

$$CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-CH=CH_2 + \cdot R \longrightarrow [CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-\dot{C}HCH_2R\,(2^\circ) \longleftrightarrow \dot{C}H_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CHCH_2R]\,(1^\circ)$$

(c) 写出臭氧分解产物并让 O 相对，然后擦掉 O 并在两个 C 之间加上一个双键即可。

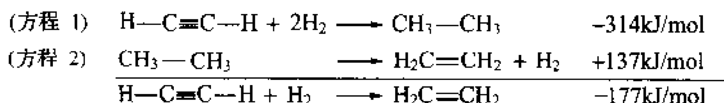
---

1) 原书此处有误。



问题 8.39 (a)若乙炔氢化为乙烷的氢化热 ΔH_h 为 -314kJ/mol，乙烯氢化为乙烷的氢化热 ΔH_h 为 -137 kJ/mol，计算乙炔氢化为乙烯的氢化热 ΔH_h。(b)用这些数据比较乙炔氢化为乙烯和乙烯氢化为乙烷的难易。

解 ☞ (a) 通过把两个其他反应进行代数和运算，可以抵消某些项以得到所需要的反应物、产物和焓值。这两个反应是乙炔到乙烷的氢化和乙烷到乙烯（乙烯氢化的逆过程）的去氢化反应。

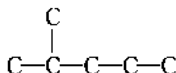


方程 2（去 H 化）是氢化的逆过程（$\Delta H_h = -137$ kJ/mol），因此，方程 2 的 ΔH_h 为正值。

(b) 同乙烯相对于乙烷相比，乙炔相对于乙烯是热力学上更不稳定的，因为乙炔⟶乙烯的 ΔH_h 为 -177 kJ/mol，而乙烯→乙烷为 -137 kJ/mol，因此乙炔更容易氢化，而且在乙烯阶段能停下来。一般地，炔烃氢化都能在烯烃阶段停下来。

问题 8.40 化合物 C_6H_{10} 能加 2mol 的氢气生成 2-甲基戊烷，在水合 H_2SO_4 - $HgSO_4$ 溶液中生成羰基化合物，而与 $AgNO_3$ 的氨溶液 $[Ag(NH_3)_2]^+NO_3^-$ 不反应。试推断它的结构式。

解 ☞ 既然化合物 C_6H_{10} 比形成烷烃少 4 个 H，它必定存在 2 个不饱和度，它能加成 2mol 的 H_2，就排除了环烯烃的可能，它要么是二烯，要么是炔烃。而只有炔基水化才能形成羰基化合物，所以这个骨架必定是



这个骨架是通过还原反应建立的，具有这一骨架的两个可能的炔烃为

由于 1-炔与 Ag^+ 反应呈阴性，证实了化合物的结构为第二个，即 4-甲基-2-戊炔。

问题 8.41 2,3-二戊烯（$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H=\overset{3}{C}=\overset{4}{C}H\overset{5}{C}H_3$）没有手性 C，但它是对映体。(a)画出轨道图解释它的手性[见问题 5.23(d)]；(b)一个手性二烯烃必须具备什么结构。

解 ☞ (a) C^3 是 sp 杂化，通过与 C^2 和 C^4 的 sp-sp^2 重叠，形成 2 个 σ 键。C^3 剩下的两个 p 轨道一个与 C^2，一个与 C^4 形成 2 个 π 键。这两个 π 是相互垂直的，在 C^2 上的 H 和 CH_3 与 C^4 上的 H 和 CH_3 处于互相垂直的平面上，见图 8-6。

由于这两个 π 键不能自由旋转，这两个 H 和 CH_3 有固定的空间关系。当 C^2 和 C^4 上的 2 个取代基都是不同的时候，分子缺乏对称性，因而是手性的。

(b) 个别地，丙二烯类系统的终端 C 上必定有 2 个不同的取代基，如 RHC=C=CHR′(R)，这些基团可能不是 H。$H_2C=C=CHR$ 就没有手性。

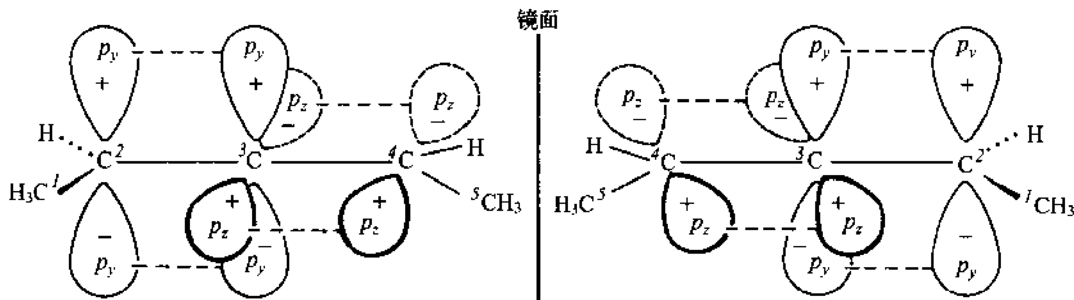
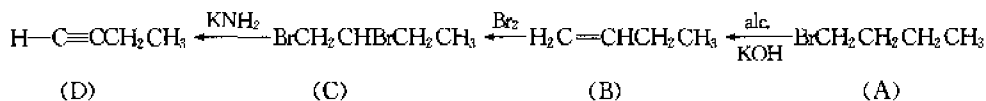


图 8-6

问题 8.42 用 KOH 的醇溶液加热 C_4H_9Br(A)，生成一个烯烃 C_4H_8(B)，这个烯烃与 Br_2 反应生成 $C_4H_8Br_2$(C)，(C)用 KNH_2 作用转化为一种气体 C_4H_6(D)，(D)通过 CuCl 的氨溶液时生成沉淀。写出从(A)到(D)的化合物结构式。

解 与 CuCl 氨溶液作用生成沉淀，说明(D)是一个 1-炔，也就只能是 1-丁炔。反应和化合物为



(A)不可能是 $CH_3CHBrCH_2CH_3$，因为它主要生成 $H_3CCH{=}CHCH_3$，并最终生成 $CH_3C{\equiv}CCH_3$。

问题 8.43 共轭双烯比孤立二烯是更稳定和更具有反应活性的，对吗?

解 不对。反应活性主要看相对 $\Delta H^{\ddagger}$ 值的大小，尽管共轭双烯的基态焓比孤立二烯低，但共轭双烯过渡态的焓比孤立二烯的低得多(见图 8-7)。

$\Delta H^{\ddagger}_{共轭} < \Delta H^{\ddagger}_{孤立}$　　速率$_{共轭}$ > 速率$_{孤立}$

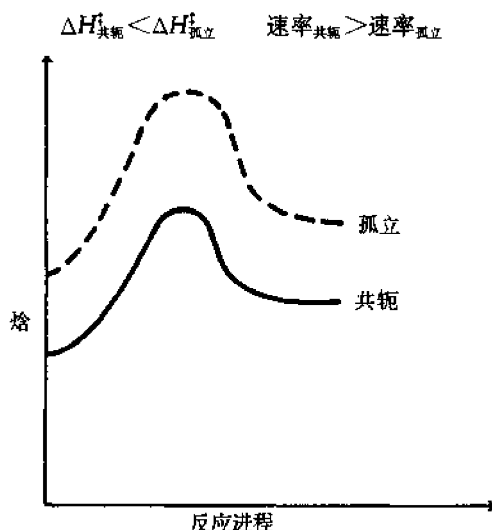
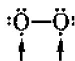


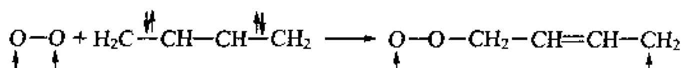
图 8-7

问题 8.44 解释为什么 1,3-丁二烯与 O_2 并不反应，除非用 UV 光激发才能得到 1,4-加成物：

解 通常，基态的 O_2 是双自由基



能够形成一个键，但中间体有两个自旋相同的电子而第二个键不能形成。



当受激发时，O_2 被激发处于单线态自旋电子对状态

单线态的 O_2 通过协同机理反应得到产物。

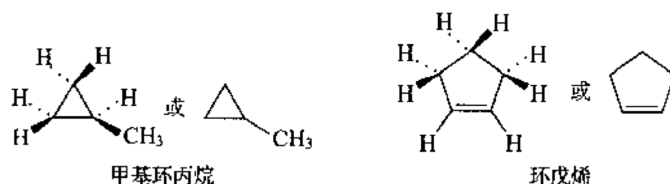
问题 8.45 乙炔中的 C—H 键是所有 C—H 键中键能最大的，同时它也是酸性最强的。这两个事实相矛盾吗?

解 不矛盾。键能是对均裂的测量，$\equiv$C:H ⟶ $\equiv$C · + · H，酸性则是起源于异裂，$\equiv$C:H + 碱 ⟶ $\equiv$C:$^-$ + H^+(碱)。

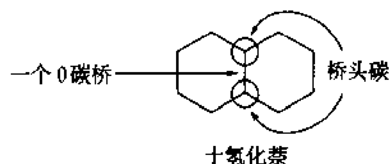
第9章　环　烷　烃

9.1　命名和结构

环状碳氢化合物被称为**环烷烃**，环烷烃是**脂环化合物**的一种。环烷烃的通式是 C_nH_{2n}，与烯烃是同分异构体。但与烯烃不同，环烷烃是饱和化合物。环烷烃的命名是在与其环碳数相同的烷烃前加上前缀"环"。环上的取代基按字母顺序排列并遵循最小序数规则。脂环化合物通常以适当的不显示碳原子但氢原子可显示（也可不显示）的环来表示。



多环化合物具有多于一个的环，具有两个环的化合物称为二环。像题 9.1(d)中的二环，环之间仅通过键来相互连结。如十氢化奈（二环-[4.4.0] 癸烷），这种共享一个 C—C 键的二环被称为**稠合**二环。如下面十氢化奈中被圈起来的碳原子，即两个环共用的碳原子，被称为**桥头碳原子**。

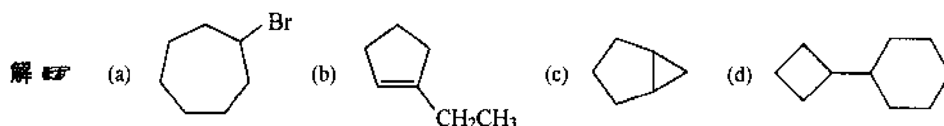


不像稠合的二环，**桥合的二环**有两个或更多个碳将桥头碳分开，如题 9.2(f)的结构所示。

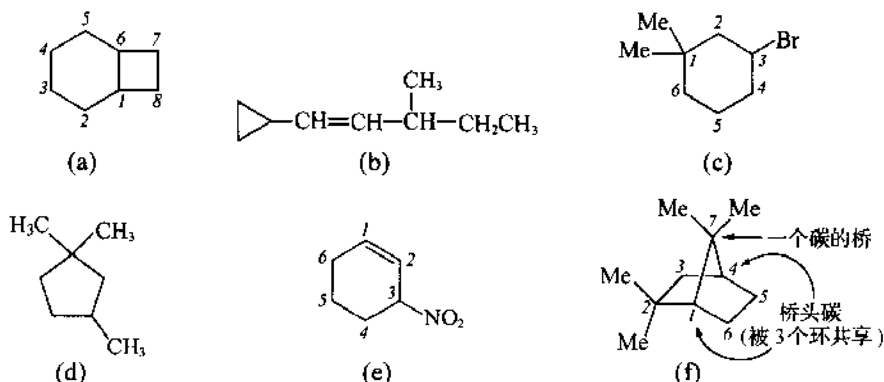
对于二环化合物，其命名是前缀**二环**，紧跟一对内部数字由圆点隔开的方括弧，最后加上体现桥合环上原子总数的母体名。方括弧内的数字表示了与桥头碳相连的每一个桥的碳原子数目并由大到小排列。

问题 9.1　画出下列化合物的结构式：(a)溴代环庚烷；(b)1-乙基环戊烯；(c)二环-[3.1.0]己烷；(d)环丁烷基环己烷。

解



问题 9.2　命名下列化合物：

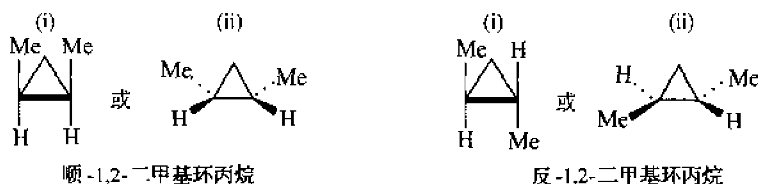


在(f)中，C^1,C^2,C^3,C^4,C^5,C^6 构成一个环，C^1,C^7,C^4,C^5,C^6 构成另外一个环，C^1,C^2,C^3,C^4,C^7 构成第三个环。

解 ☞ (a)这个稠合的二环化合物具有一个由 C^2,C^3,C^4,C^5 构成的四碳桥和一个由 C^7,C^8 构成的二碳桥；桥头碳间没有碳原子。此化合物中有 8 个碳原子，其名称为二环[4.2.0]辛烷。(b)如果将环丙烷作为最长碳链的取代基，其名称为 1-环丙基-3-甲基-1-戊烯。(c)所有取代基编号时应符合最小序号原则，并按字母顺序依次写出，其名称为 3-溴-1,1-二甲基环己烷。(d)1,1,3-三甲基环戊烷。(e)3-硝基环己烯(不是 6-硝基环己烯)。(f)二环碳原子应以最邻近于取代基的桥头碳原子开始编号。最大桥上的取代基编号最小，其名称为 2,2,7,7-四甲基二环[2.2.1]庚烷。

9.2 几何异构和手性

复习第 5 章。环烷烃中，环上原子不能自由绕其所连接的 σ 键旋转，从而产生了顺反(几何)异构体。

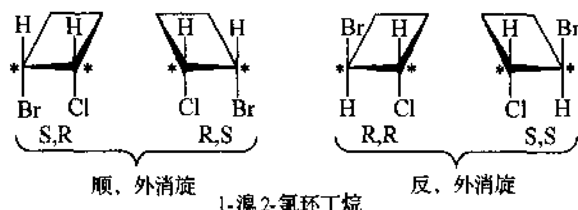


在这样的图中，(i)中其环平面与纸平面垂直，正对着观察者的键用粗体表示，取代基处于纸平面中并向上下方向伸展。(ii)中环平面处于纸面中，以楔形键来表示指向读者的基团，以点形键来表示远离读者的基团。由于环碳原子是 sp^3 杂化的，它们可能是手性中心。因此取代环烷烃可能是几何异构体、对映体或内消旋化合物。

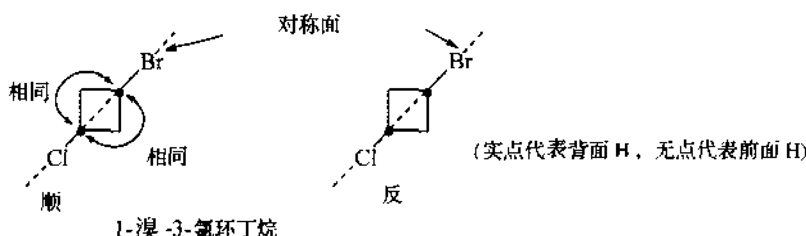
问题 9.3 给出下列化合物的名称、结构式和其异构体的立体化学，并标出手性碳原子。(a)溴氯环丁烷；(b)二氯环丁烷；(c)溴氯环戊烷；(d)二碘环戊烷；(e)二甲基环己烷。

解 ☞ (a)1-溴-1-氯环丁烷只有一种结构：

1-溴-2-氯环丁烷有顺反两种异构体，被取代的碳原子都是手性的，两种几何异构体形成外消旋化合物。

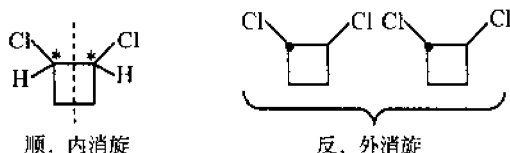


1-溴-3-氯环丁烷有顺反异构体，但不是对映体。C^1 和 C^3 不是手性碳原子，因为垂直于环的平面平分该环及其 4 个取代基。从 C^1 到 C^3 沿环的顺时针方向和逆时针方向旋转，原子的顺序完全相同。

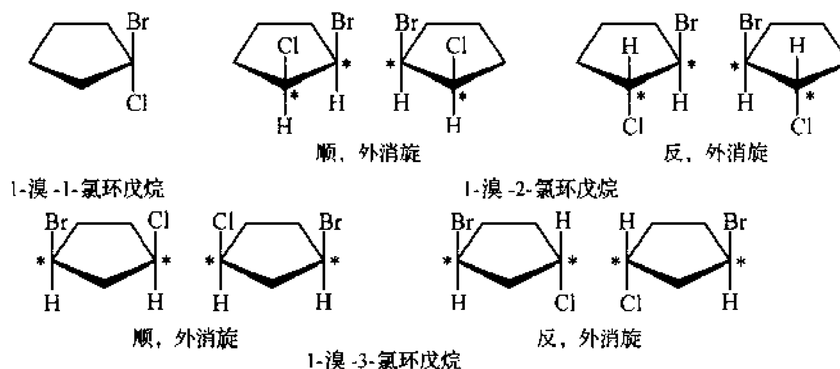


这些结构式中，在 C^1 和 C^3 上的其他原子恰好在其背面并被所示的面平分。

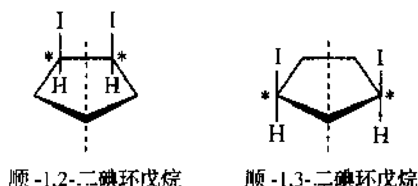
(b)如(a)中所示，不同之处为：顺-1,2-二氯环丁烷有一个对称面(如下图的虚线)并且是内消旋的。



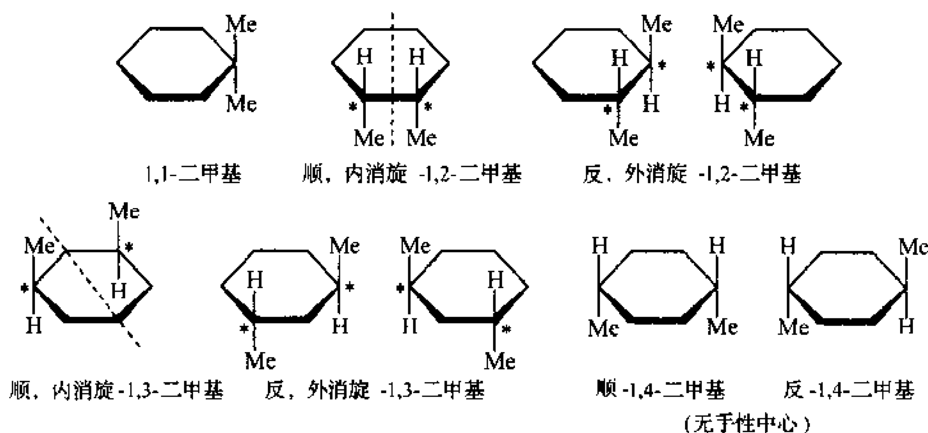
(c)由于1,2-和1,3-异构体都具有外消旋型顺反几何异构体，所以共有9种异构体。



(d)除了顺-1,2-和顺1,3-二碘环戊烷由于具有对称面是内消旋体外，二碘环戊烷与溴氯环戊烷基本一样。



(e)二甲基环己烷有9种异构体。



9.3 环烷烃的构象

环张力

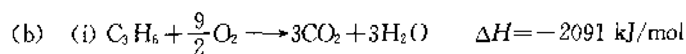
环烷烃的相对稳定性可以通过比较它们单位 CH_2 燃烧热 ΔH(如题4.35)来确定。由于它们具有不同的**环张力**，所以不同环的单位 CH_2 燃烧热不同。

问题 9.4 (a)由下列给出的燃烧热 ΔH (kJ/mol)的数据计算前4种环烷烃的单位 CH_2 燃烧热。环丙烷，−2091；环丁烷，−2744；环戊烷，−3320；环己烷，−3952。(b)写出(i)环丙烷燃烧的热化学方程式；(ii)每一个给定环的单位 CH_2 燃烧时的理论方程式。(c)对前4种环烷烃来说，环的大小与环的稳定性有什么关系？

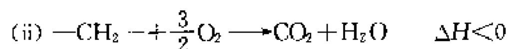
解 ☞ (a) 用所给的 ΔH 值除以环中的 CH_2 的个数(分别为3,4,5,6)即可。具体结果如下：

环丙烷，−697；环丁烷，−686；环戊烷，−664；环己烷，−659。观察可知单位 CH_2 ΔH 值与

分子的 ΔH 值的大小顺序刚好相反。

(b)　

(i) $C_3H_6+\frac{9}{2}O_2 \longrightarrow 3CO_2+3H_2O \qquad \Delta H=-2091\ kJ/mol$



(ii) $—CH_2—+\frac{3}{2}O_2 \longrightarrow CO_2+H_2O \qquad \Delta H<0$

(c)　在(b)的(ii)中，$\Delta H=H(CO_2)+H(H_2O)-H(3/2O_2)-H$(单位)。因此，从下面的式子考虑，对于这 4 种不同的环，

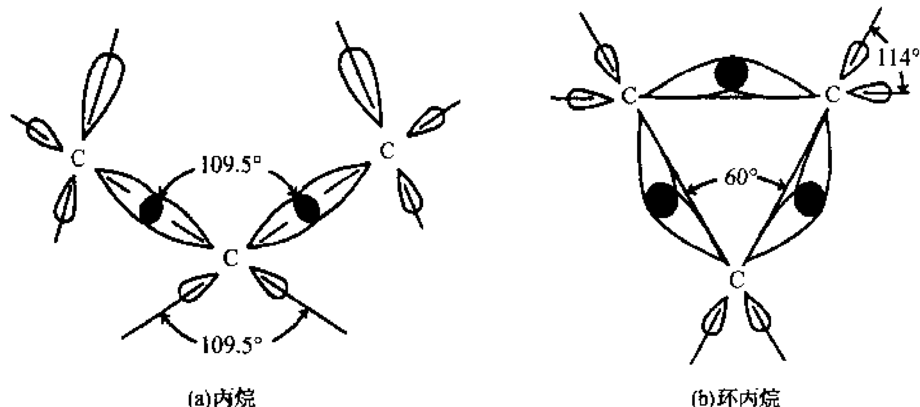
$$H(\text{单位}) = \text{常数} - \Delta H$$

现在，从(a)的结果可知，ΔH 随着环的增大而增大(变得不太负)。而 H(单位)随着环的增大而减小，这表明了 H(环)也随着环的增大而减小。但 H(环)的减小意味着环的稳定性增大。总之，稳定性随环的增大而增大。

问题 9.5　从几何和轨道重叠的角度解释环丙烷中存在的环张力。

解 ☞　环丙烷中碳原子以 C—C—C 键角为 60°形成一个等边三角形，这与正四面体中的 109.5°的键角偏离很大，结果导致了**角张力**的产生，即环丙烷环张力的主要组成部分。从轨道重叠的角度，原子轨道间的最大重叠才能形成最强的化学键。对于 σ 键，轨道间沿键轴方向头碰头重叠才是最大重叠，如图 9-1(a)所示。但由于 sp^3 杂化的碳原子其键角为 109.5°，所以在环丙烷中这种重叠是不可能的。因此，其轨道间的重叠只能如图 9-1(b)所示，偏离键轴形成一种弯曲的键。

为了减小角张力，就要求形成环的轨道具有更多的 p 轨道成分，形成环外键如 C—H 键的轨道具有更多的 s 轨道成分。轨道中 p 成分的增加将会减小预期的键角，而 s 成分的增加将会增大预期的键角。实验观察到的 H—C—H 的键角为 114°，正好证实了这一预测。很显然，也存在对纯的 p，sp，sp^2，sp^3 杂化的偏离。



(a)丙烷　　(b)环丙烷

图 9-1

问题 9.6　除了角张力外，还有哪些因素对于环丙烷的环张力有贡献？

解 ☞　由于环丙烷分子是一个平面环，三对 H 原子相互重叠导致了**重叠(扭转)张力**的产生，这也存在于正丁烷中(参看图 4-4)。

问题 9.7　(a)为什么顺-1,2-二甲基环丙烷的 ΔH 比它的反式异构体大？(b)哪一个异构体更稳定？

解 ☞　(a)顺式同分异构体中，由于甲基之间更近，从而有更多的重叠。(b)反式更稳定。

环丁烷和环戊烷的构象

问题 9.8　解释为什么环丁烷的环张力比环丙烷的略小？

解 ☞　如果在环丁烷中所有的碳原子共面，它们将形成相互间键角为 90°的刚性正方形，对于 109.5°的偏离比环丙烷小，其角张力比环丙烷也小。但环丁烷中存在四对氢的重叠张力，比环丙烷多一对，这两种趋势相互抵消。

实际上，由于环丁烷不是一个刚性的平面分子，从而使其重叠张力减小，而且它还存在两种可弯曲的折叠式构象间迅速相互转化的平衡（如图 9-2），这也同样削弱了重叠张力。折叠式更多的是抵消角张力（现在键角为 88°）的稍微增加。如图 9-2 中被标记的 H 将在上下和相对环向外伸展的位置之间来回变换。

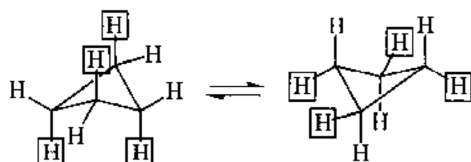


图 9-2

问题 9.9　以 Newman 投影式来描述环丁烷的可弯曲的折叠式构象。

解 ☞　如图 9-3，圈代表构成环上的任何一个 C—C 的碳原子。其他两碳原子桥接在这两个碳原子上，一个在前（粗线表示），一个在后（细线表示）。Newman 投影式表示了相邻碳原子上的氢在折叠构象中以邻位交叉的形式存在。

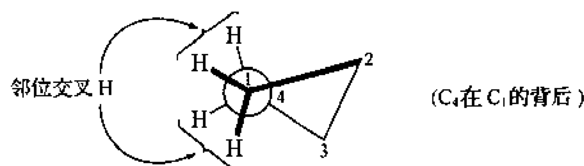
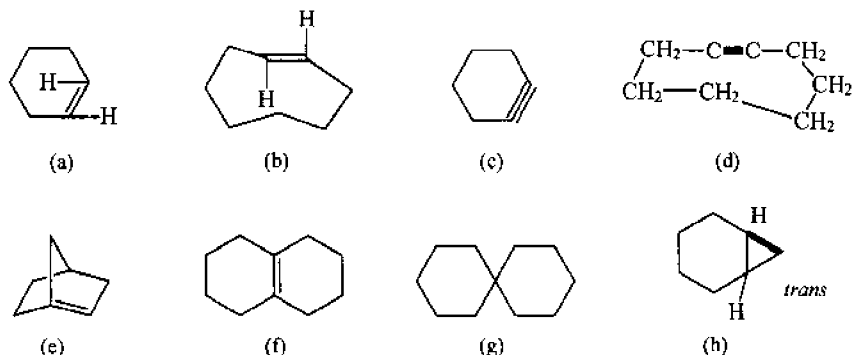


图 9-3

问题 9.10　下列化合物稳定吗？



解 ☞　(a)不稳定。反式环己烯张力太大，反式的 C—C＝C—C 不能被 2 个以上的碳原子桥接。8 个碳原子的反式环烯和更大的反式环烯是稳定的，所以(b)稳定。(c)不稳定。小于 8 个碳原子的环炔张力太大，叁键要求 C—C≡C—C 中的 4 个碳原子成直线型，它不能被 2 个碳原子桥接，但可被 4 个 C 原子桥接。(d)因被 4 个 C 原子桥接，故稳定。(e)不稳定。桥合二环在桥头位置不能存在双键（除非一个环上至少有 8 个碳原子）。像题中由 3 个碳原子连接桥头碳是无法按照 sp^2 杂化的要求形成平面结构的，这是 Bredt 规则的要求。(f)稳定。由于一个桥上没有碳原子，这样的桥头碳原子很容易用 sp^2 杂化轨道来形成三角平面的 σ 键。(g)稳定。**螺烷**化合物只用一个碳原子来连接两个独立的环，它适用于任何大小的环，但两环必须处于直角。

(h)不稳定。三员环和六员环不能以反式稠合，否则张力太大。

环己烷的构象

问题 9.11　从三元环到十三元环中，环己烷的环张力最小。环己烷是否可以具有平面六边形的结构呢？

解 ☞　不能。平面六边形将有很大的环张力，因为有 6 对重叠氢和键角为 120°的 C—C—C 键，这与正四面体的键角 109.5°相比，偏离了 10.5°。

环己烷通过折叠而非平面使环张力最小。两种极限构象是较稳定的椅式构象和不太稳定的船式构象。扭船式构象比椅式构象的能量大 23kJ/mol，但比船式构象稳定。它是通过将船底的一个"旗杆"向左边而另一个向右边移动得到的，如图 9-4。

问题 9.12　通过重叠相互作用来解释下列问题。(a)为什么椅式构象比船式构象更稳定？(b)为什么扭船式构象比船式构象更稳定？

解 ☞　(a)在船式构象中，如图 9-4(b)，下面的各对 C—C 键是重叠的：C^1-C^2 和 C^3-C^4，C^1-C^6 和 C^4-C^5，而且 C^2-C^3 和 C^5-C^6 上的 H 也重叠。另外，C^1 和 C^4 上的竖直向上的 H 太拥挤且都向内伸展，也产生了张力。由于这两个 H 都想占用相同的空间，因此称此张力为空间张力。在椅式结构中，如图 9-4(a)，所有的 C—C 键都是邻位交叉的，并且相邻碳上的一对氢是反式构象，另一对是斜交叉式构象(见 Newman 投影式)。

(b)将船式结构中的 C^1 和 C^4 扭曲使相互远离，形成可弯曲的扭船式构象，这样立体和重叠作用就减小了[如图 9-4(c)]。

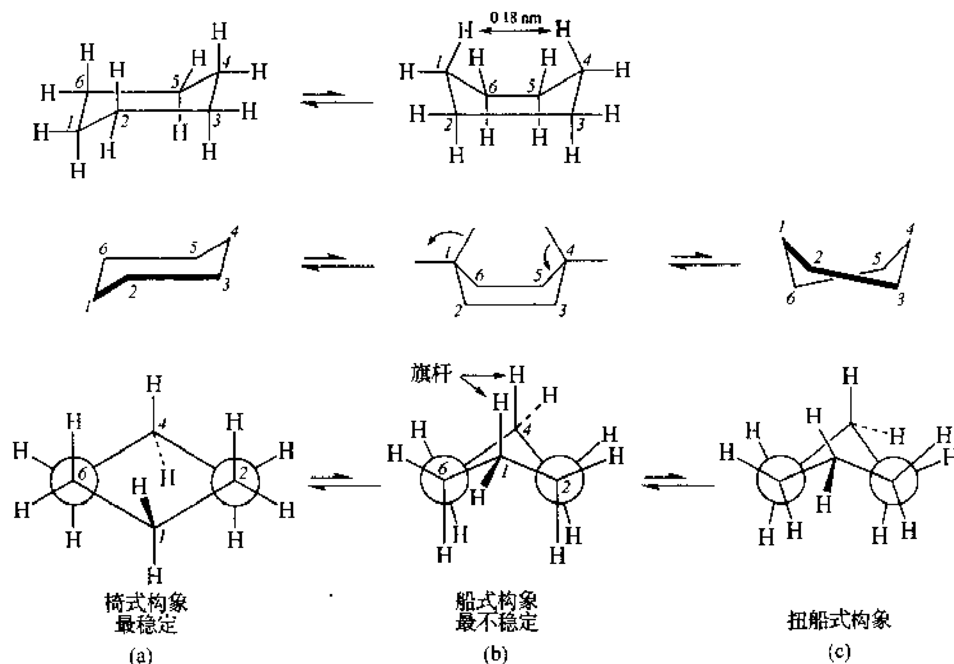


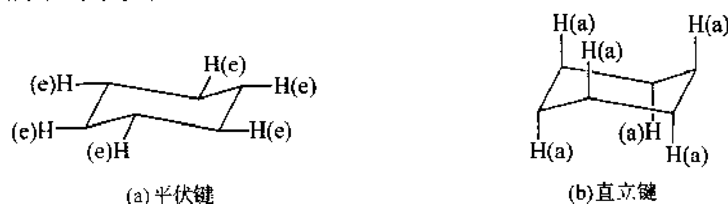
图 9-4

取代环己烷

1. 直立键和平伏键

环己烷 12 个 H 中，6 个是**平伏氢**(e)，如图 9-5(a)，它们沿环向外伸展。其他 6 个 H 是**直立氢**(a)，如图 9-5(b)，它们垂直于环平面并相互平行，6 个 H 中 3 个向上，3 个向下，上、下交替。

从一种椅式构象转变成另一种椅式构象时，也将使图 9-5(c)中粗线所示的直立键变成图 9-5(d)中所示的平伏键。图 9-5(c)中的平伏键同样也变成图 9-5(d)中的直立键。



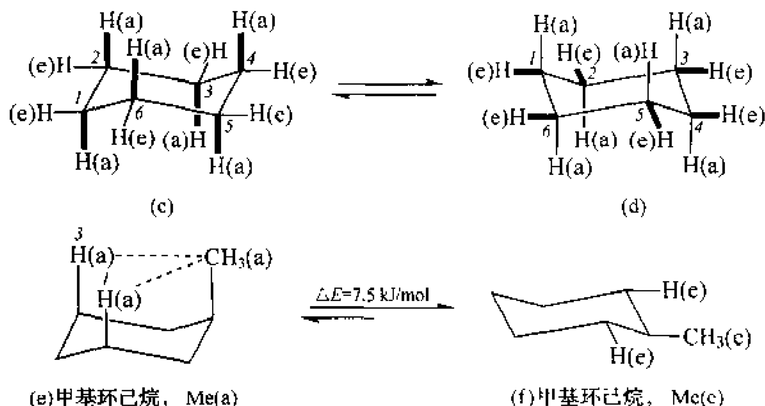


图 9-5

问题 9.13 指出图 9-2 中方框内的氢原子的构象。

解 箭头左边的为直立氢，右边的为平伏氢。

2. 单取代环己烷

甲基环己烷具有两种不同的椅式构象，如图 9-5(e)中，甲基是直立键，图 9-5(f)中，甲基是平伏键。对于甲基环己烷来说，甲基为直立键时更不稳定，比甲基为平伏键时的能量高 7.5kJ/mol。这个能量差能通过以下两种方法来分析：

1,3-二直立键的相互作用(跨环效应)。图 9-5(e)中，直立甲基与直立氢的距离比图 9-5(f)中平伏甲基与相邻的平伏氢间的距离更近。每一个 1,3-二直立的甲基与氢之间的相互作用的空间张力为 3.75kJ/mol，两个为 7.5kJ/mol。

斜位交叉作用(图 9-6)。C^1 上的直立甲基与环上 C^2-C^3 键存在斜位交叉作用。一个斜位交叉作用也是 3.75kJ/mol，两个能量差为 7.5kJ/mol。平伏甲基与 $C^2—C^3$ 键是对位关系。

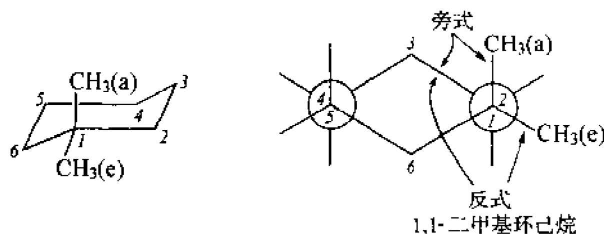


图 9-6

总之，对于一给定的取代基，其更愿意处于不太拥挤的平伏键位置，而不愿处于直立键位置。

问题 9.14 (a)画出下列各对二甲基环己烷的可能椅式构象：(i)顺-和反-1,2-二甲基环己烷；(ii)顺-和反-1,3-二甲基环己烷；(iii)顺-和反-1,4-二甲基环己烷。(b)对于每一对几何异构体，比较其构象式间的稳定性。(c)确定二甲基环己烷的哪一种异构体是手性的。

解 利用椅式构象来确定取代基间的顺反位置的最好方法是利用直立键而非平伏键来判断。如果一个直立键向上，另一个直立键向下，则异构体为反式的；如果两直立键同时向上或同时向下，则几何异构体是顺式的。

(a) (i)在 1,2-异构体中，由于一个直立键向上，另一个直立键向下，它们是反式的(如图9-7)。从结构上看平伏键的位置关系并不明显，但它们也是反式的。在顺-1,2-异构体中，氢和甲基之间是反式的(如图 9-8)。

(ii)在 1,3-异构体中，两直立键同时向上(或同时向下)，是顺式的(如图 9-9)。在更稳定的构象(图 9-9(a))中，两个甲基都处于平伏位置，在反式异构体中，一个甲基是直立的，另一个是平伏的(如图 9-10)。

(iii)在 1,4-异构体中，直立键方向相反，是反式的(如图 9-11)。

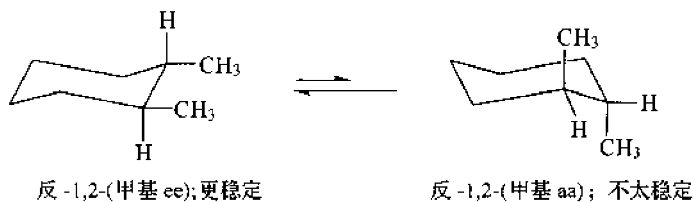


图 9-7

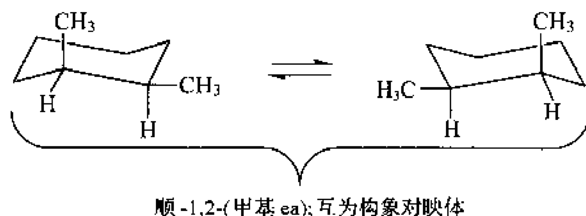


图 9-8

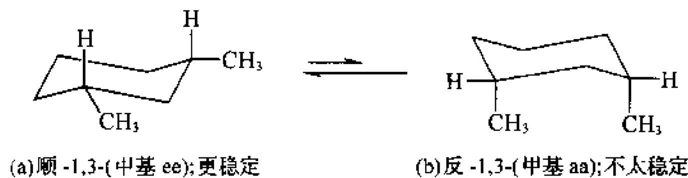


图 9-9

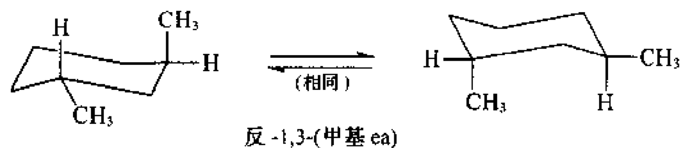


图 9-10

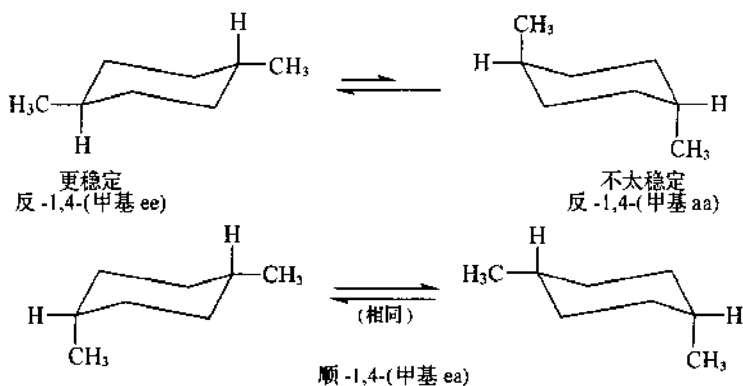


图 9-11

(b) 由于(e)取代基比(a)取代基更稳定，因此在每个例子中，(甲基 ee)的异构体比(甲基 ea)的异构体更稳定。

(i)反->顺-　(ii) 顺->反-　(iii) 反->顺-

(c)对于环状化合物，确定其手性的最好方法是用其平面结构(如题 9.3(e))来检验。反-1,2-二甲基环己烷和反-1,3-二甲基环己烷是手性的。

问题 9.15　从图 9-7 到图 9-11 中选出符合下列条件的二甲基环己烷的异构体，并说明理由。(a)其构型为一对对映体，而且每一种对映体只具有一种构象；(b)其构象为一对非对映体；(c)其构型为一对对映体，而且每一种对映体有一对构象上的非对

映体;(d)只有一种构象;(e)其构象为一对对映体。

解 (a) 反-1,3-二甲基环己烷是手性的,存在两个对映体。每一个对映体都是(ea)构象且只具有一种构象。

(b) 顺-1,3-二甲基环己烷和反-1,4-二甲基环己烷都具有一对非对映体,稳定的(ee)构象和不稳定的(aa)构象。但两者都没有构型异构体。

(c) 反-1,2-二甲基环己烷是具有一对对映体的外消旋体。每一种对映体有(ee)和(aa)两种构象上的非对映体。

(d) 顺-1,4-二甲基环己烷没有手性碳原子,只有一种(ae)构象。

(e) 顺-1,2-二甲基环己烷有两种(ea)构象,但两者是不可叠加的镜像。

问题 9.16 如必要,用1,3-相互作用和斜位交叉作用来找出下列两种结构间的能量差:(a)顺-和反-1,3-二甲基环己烷;(b)(ee)反-1,2-和(aa)反-1,2-二甲基环己烷。

解 每一个 CH_3/H 的1,3-相互作用和每一个 CH_3/CH_3 的斜位交叉作用给分子增加了3.75kJ/mol的不稳定能。

(a) 在顺-1,3-二甲基环己烷中(如图9-9),更加稳定的构象式具有(ee)CH_3,因此没有1,3-相互作用。反-1,3-二甲基环己烷具有(ea)CH_3,直立的 CH_3 有两个 CH_3/H 的1,3-相互作用,其不稳定能为2(3.75)=7.5kJ/mol。因此,顺-1,3-二甲基环己烷比反-1,3-二甲基环己烷更稳定。顺式比反式的能量低7.5kJ/mol。

(b) 参看图9-12,(ee)反-1,2-二甲基环己烷比(aa)反-1,2-二甲基环己烷更稳定。(ee)比(aa)少15.0-3.75=11.25 kJ/mol的能量。

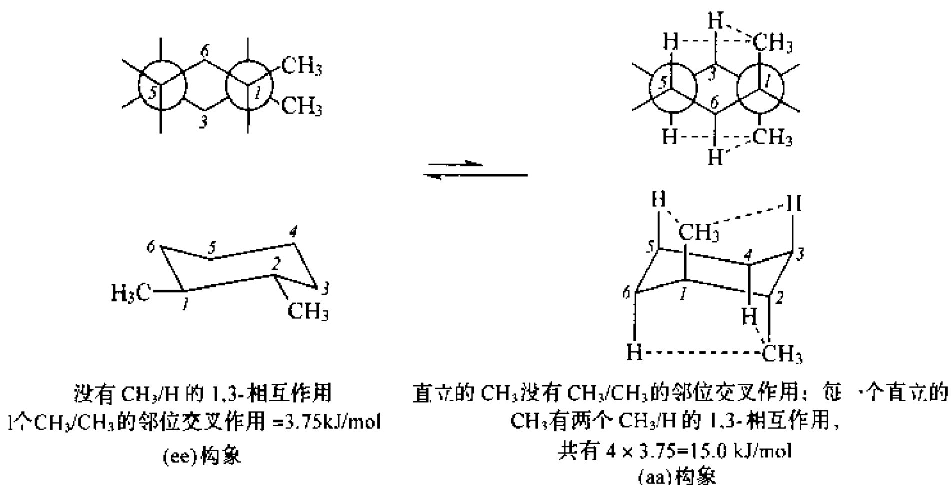


图9-12

问题 9.17 画出下列化合物的优先构象的结构图:(a)反-1-乙基-3-异丙基环己烷,(b)顺-2-氯-顺-4-氯环己基氯化物。

解 (a) 反-1-乙基-3-异丙基环己烷是(ea)构象,此化合物中较庞大的基团异丙基处于平伏位置,较小的基团乙基处于直立位置(见图9-13(a))。

(b) 参见图9-13(b)。

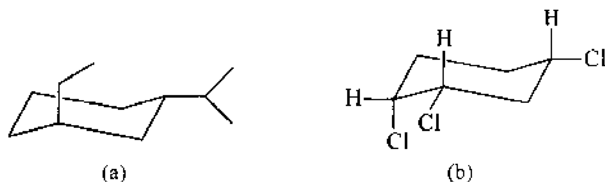


图9-13

问题 9.18 希望确定 S_N2 取代反应中直立Br和平伏Br间发生反应的相对速率,你是否可通

过比较下列化合物的取代反应得到结论：(a)顺-和反-1-甲基-4-溴环己烷？(b)顺-和反-1-叔丁基-4-溴环己烷？(c)顺-3,5-二甲基-顺-1-溴环己烷和顺-3,5-二甲基-反-1-溴环己烷？

解 ☞ (a) 反-1-甲基-4-溴环己烷的取代基是(ee)的，顺-1-甲基-4-溴环己烷的取代基是(ea)的。尽管甲基较大，比溴更倾向于占据(e)，但这种倾向的差别很小，大部分分子以Br(e)和CH_3(a)的构象存在。几乎没有Br只在(a)位置的情况出现。因此，对这两种异构体的分析不能达到题意的目的。

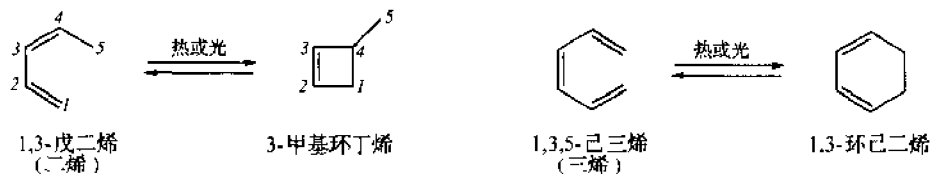
(b) 庞大的叔丁基只在(e)位置。实际上所有顺-1-叔丁基-4-溴环己烷分子中，溴被迫占据(a)位置，所有反-1-叔丁基-4-溴环己烷分子中，溴被迫占据(e)位置。由于叔丁基"冻结"了构象，阻止了构象间的相互转化，因此对两种异构体的分析可以达到目的。

(c) 顺-3,5-二甲基几乎完全以(ee)存在，以避免在(aa)时的很强的CH_3/CH_3的斜位交叉作用。这些顺式的甲基冻结了构象。当C′上的Br是顺式时，它占据(e)位置；当它是反式时，它占据(a)位置。对这两种异构体的分析可以达到目的。

9.4 环烷烃的合成

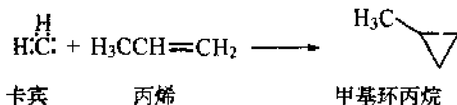
分子内环化反应

分子内环化反应主要用于许多开环化合物，这会在以后的章节讨论。在这里只讨论多烯的分子内环化反应(电环化反应)。

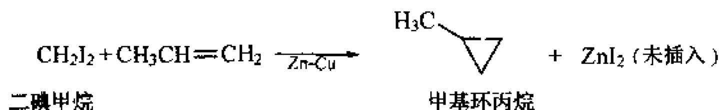


分子间环化反应

分子间环化反应一般由两个或更多个开链化合物共同形成一个环。例如由卡宾或取代卡宾与烯烃(6.4节)加成来合成环丙烷。

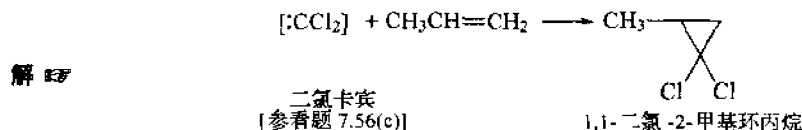


亚甲基可以从混合试剂(CH_2I_2+Zn-Cu合金)直接转移至烯烃，而不必作为中间体产生(**Simmons-Smith 反应**)。



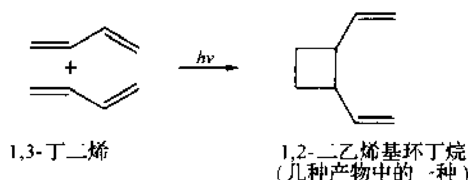
问题 9.19 卡宾:CCl_2由氯仿(CCl_3)产生，在KOH的存在下，卡宾与烯烃反应生成取代环丙烷。写出卡宾:CCl_2和丙烯的反应方程式。

解 ☞

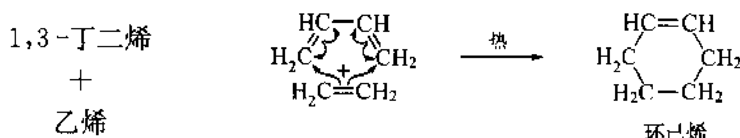


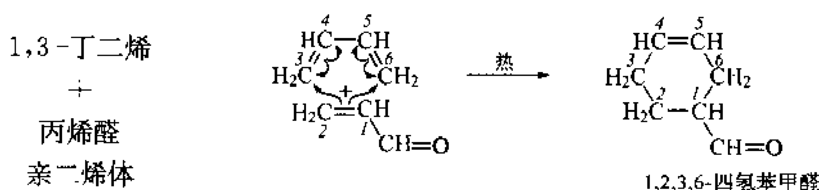
另一类分子间环化反应为**烯烃和炔烃的环加成反应**。

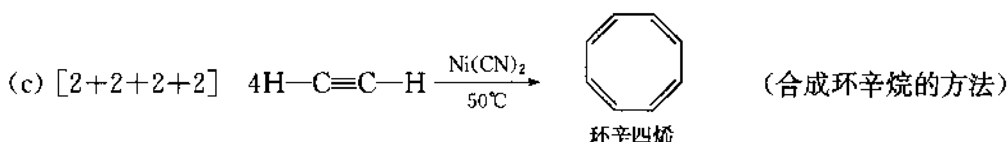
(a) [2+2] 在紫外光线的照射下，烯烃二聚一步生成环丁烷。



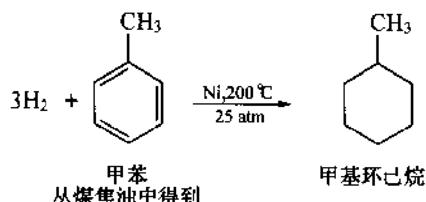
(b) [2+4](Diels-Alder 反应；8.7 节） 共轭二烯和烯烃反应可生成环己烯。不饱和碳原子上有吸电子基团的烯烃较活泼(亲二烯体)。







环己烷及其衍生物可通过苯环类化合物加氢得到，苯环类化合物一般从煤焦油中分离得到。下面以甲苯为例：



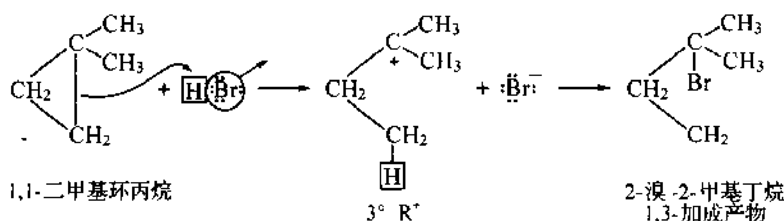
9.5 环烷烃的化学性质

环状碳氢化合物的化学性质和它们相应的开链化合物相似。例外的是，环丙烷由于环张力太大而容易开环，环丁烷的环则难于打开。较大的环比较稳定(参看问题 9.4(c))。

问题 9.20 尽管环丙烷比烯烃稳定，但也可以进行类似的加成反应。(a)从几何和轨道重叠的角度解释之。(b)HBr 和 1,1-二甲基环丙烷是如何进行 Markovnikov 加成反应的？

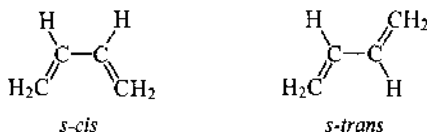
解 (a) 由于环丙烷的环张力较大，σ 键的轨道重叠较少(如图 9-1)，σ 键上的电子易于受亲电试剂的进攻。

(b) HBr 中的质子容易被环丙烷弯曲的 σ 键进攻，形成一个碳正离子并与 Br^- 结合生成 1,3-Markovnikov加成产物。



问题 9.21　在与乙烯的 Diels-Alder 反应中，1,3-丁二烯以何种构象参与反应？

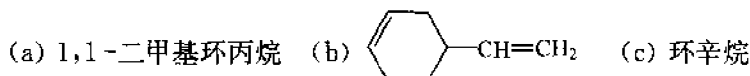
解　1,3-丁二烯的两种构象分别为 *s-cis*（顺向）和 *s-trans*（反向）：



尽管 *s-trans* 是更为可取的构象，但 1,3-丁二烯是以 *s-cis* 构象参与反应的，因为 *s-cis* 构象的两个双键在与它们相连的单键同一侧，因此环己烯稳定形式是由顺式双键形成的。*s-trans* 构象与乙烯的反应将会生成张力很大、不能稳定存在的反式环己烯[题 9.10(a)]。当 *s-cis* 构象反应时，两种构象之间的平衡将向 *s-cis* 一边移动，通过这种方法，所有的不活泼的 *s-trans* 构象将转化为活泼的 *s-cis* 构象。

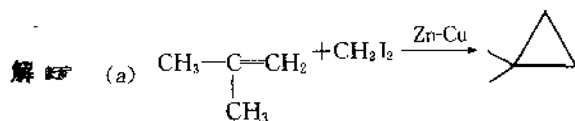
问题 9.22　如何由无环的化合物转化为下列脂环化合物，写出合成反应方程式。

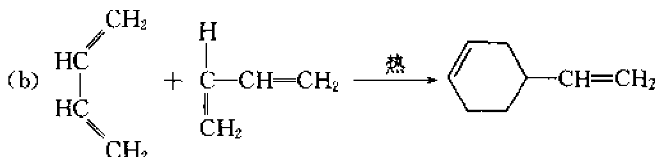
(a) 1,1-二甲基环丙烷　(b)

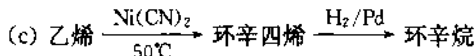


(c) 环辛烷

解　(a)

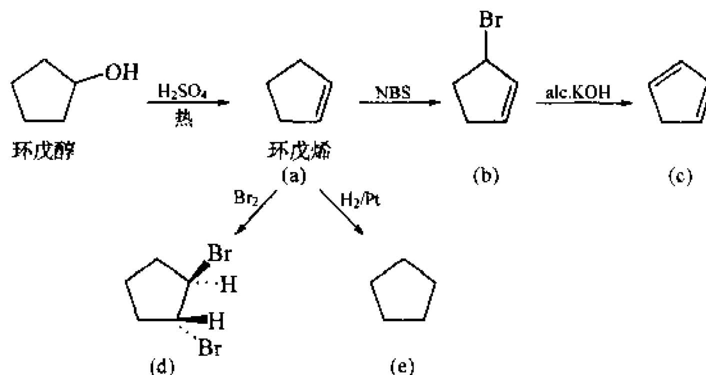




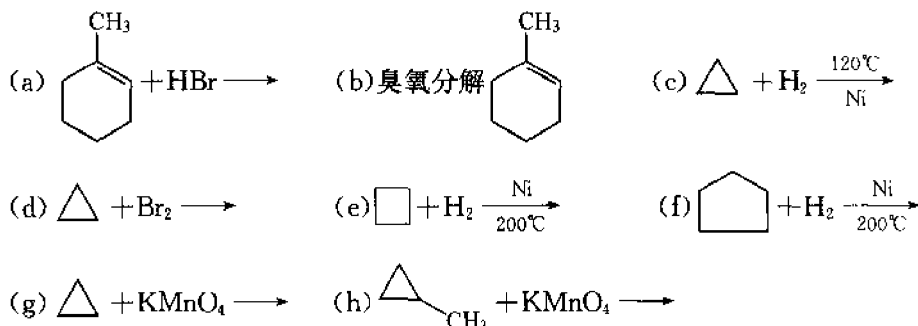


问题 9.23　以环戊醇为原料，写出制取下列化合物的反应和必要的试剂：(a)环戊烯，(b)3-溴环戊烷，(c)1,3-环戊二烯，(d)反-1,2-二溴环戊烷，(e)环戊烷。

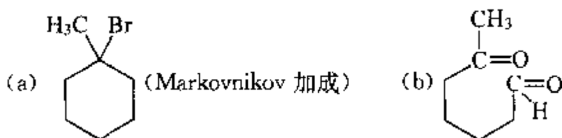
解



问题 9.24　完成下列反应：



解 ☞ 环烯烃的化学性质和烯烃的化学性质相似。



(c)$CH_3CH_2CH_3$。在这样的条件下，张力较大的三元环打开。(d)$BrCH_2CH_2CH_2Br$，三元环打开。(e)$CH_3CH_2CH_2CH_3$。具有张力的四元环打开，但所需的温度比(c)高。(f)不反应。五元环没有环张力。(g)不反应，甚至具有张力的环也不被氧化。(h)△-COOH，环丙烷甲酸。

问题 9.25 一方面，多于6个碳原子的环烷烃尽管稳定，但很难通过分子内环化来合成。另一方面，环丙烷是最不稳定的环烷烃，却可以通过此方法来合成。这两方面的事实是否矛盾？解释之。

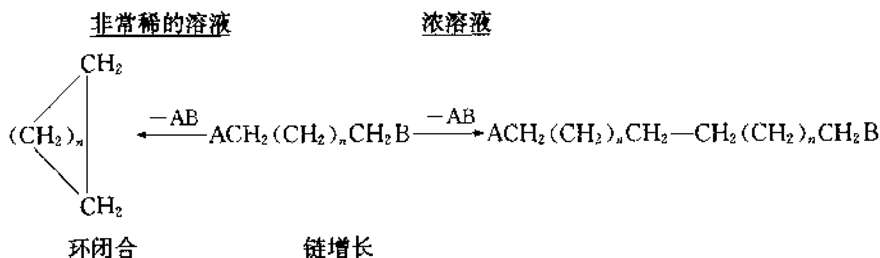
解 ☞ 不矛盾。通过分子内环化来合成环烷烃的难易是由环的稳定性和链两端相遇形成C—C键并可以关闭形成环的可能性两方面来决定的。后者所述的可能性对于最小的环最大，并随环的增大而减小。环的稳定性和这种可能性相互影响的结果总结如下(数字代表环的大小)。

关环的可能性	3>4>5>6>7>8>9
热稳定性	6>7, 5>8, 9≫4>3
合成的难易	5>3, 6>4, 7, 8, 9

环丙烷的高产率表明关环的可能性这一因素大于环的稳定性。对于多于6个碳原子的环，环的稳定性的影响超过了关环的可能性的影响。

问题 9.26 解释这样一个事实：对于多于6个碳原子的环，分子内环化反应在极低的浓度下易于发生(**Ziegler 方法**)。

解 ☞ 链状化合物也可以发生分子间反应形成更长的链。尽管分子内反应一般比分子间反应更快，但另一方面，在形成多于6个碳原子的环状化合物时还会发生链与链间的反应。这种不同链间的碰撞所引起的副反应在极低的浓度下将会减至最小。



9.6 周环反应的分子轨道理论

通过电环化反应和环加成反应来形成脂环化合物需经过一步几乎没有离子和自由基的环过渡态。像这样的**周环**(环闭合)反应一般用 **Woodward-Hoffmann 规则**来解释。在这样的反应中，环上新的 σ 键是通过不饱和反应物的 p 轨道头碰头重叠形成的。

分子内反应

规则陈述如下：

1. 当一种反应物的最低未占据分子轨道(LUMO)和另一反应物的最高占据分子轨道(HOMO)相互重叠时，反应发生。不同分子间反应，一个提供 HOMO，另一个提供 LUMO。

2. 只有当相互重叠的 LUMO 和 HOMO 的 p 轨道叶片的符号相同时，反应才可能发生。

3. 只有相互作用的分子轨道两端的 p 原子轨道可以相互重叠时，才能产生2个新的 σ 键来关环。

1. 乙烯二聚[2+2]形成环丁烯

方括弧内的数字表示参与环加成反应的每一种化合物所具有的 π 电子数。没有紫外光线照射的情形如图 9－14(a)所示。有紫外光线的辐射可以导致 π 到 π* 的跃迁(图 8－3),从而使相互重叠的轨道的对称性合适[图 9－14(b)]。

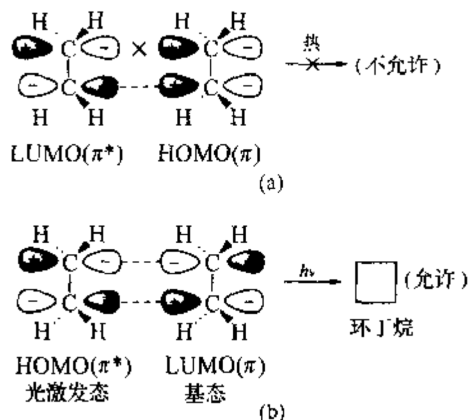


图 9－14

2. Diels-Alder 反应[2+4]

参见图 9－15。

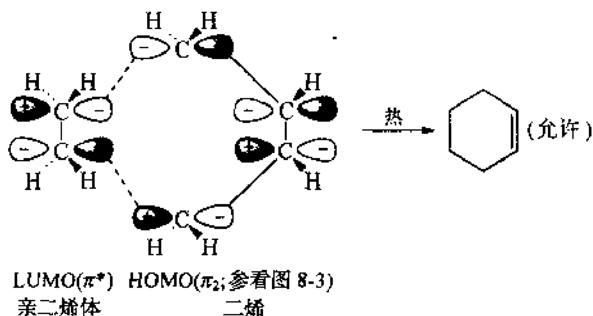
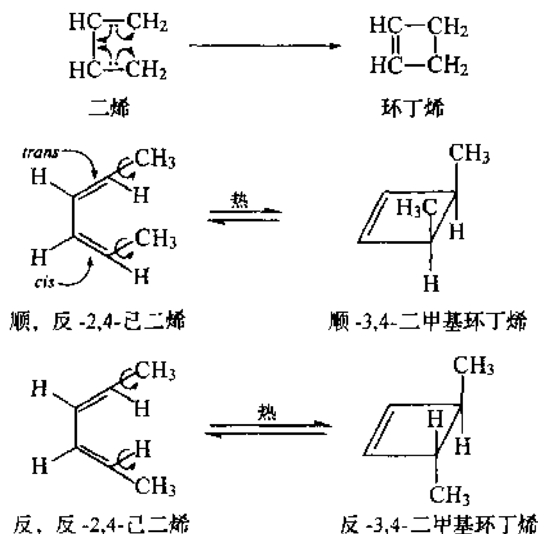


图 9－15

电环化(分子内)反应

在共轭多烯的电环化反应中,末端碳原子间将有一个双键打开,一个单键生成并形成一个环,且反应是可逆的。



为了保持这种立体定向性，两个末端碳原子以相同的方向旋转 90°，这种旋转被称为**顺旋**。如果两个末端碳原子以相反的方向旋转(一个顺时针旋转，另一个逆时针旋转)，则被称为**对旋**。

Woodward-Hoffmann 规则对立体化学进行了正确的分析：应考虑到 HOMO 的轨道对称性，旋转将向有利于使具有相同符号的 p 轨道叶片相互重叠的方向进行，以便在再次杂化后形成 σ 键。

在热作用下的 HOMO 进行顺旋[如图 9-16(a)]。辐射下由于电子被激发从 π_2 跃迁到 π_3^*，使 π_3^* 变成了 HOMO，故导致了对旋的发生[如图 9-16(b)]。

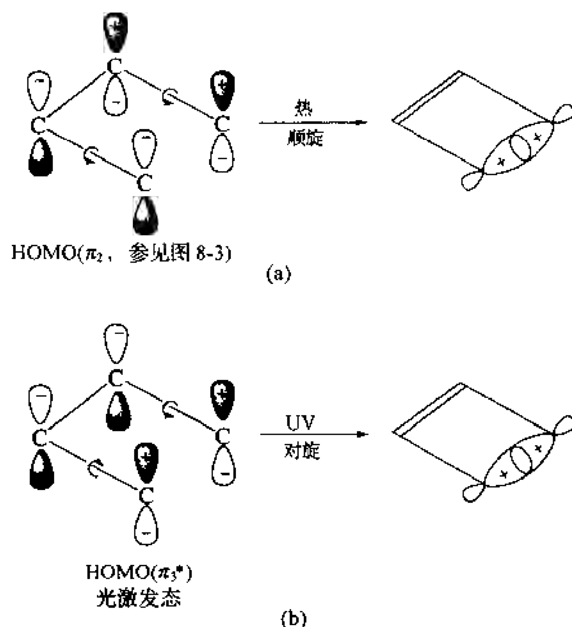


图 9-16

问题 9.27 将 Woodward-Hoffmann 规则应用于 Diels-Alder 反应时，(a)如果亲双烯体的 LUMO 和二烯的 HOMO 相互作用，能否得到相同的结论？(b)这个反应是光催化的吗？

解 (a) 可以得到相同的结论；参见图 9-17(a)。

(b) 不能得到相同的结论；参见图 9-17(b)。

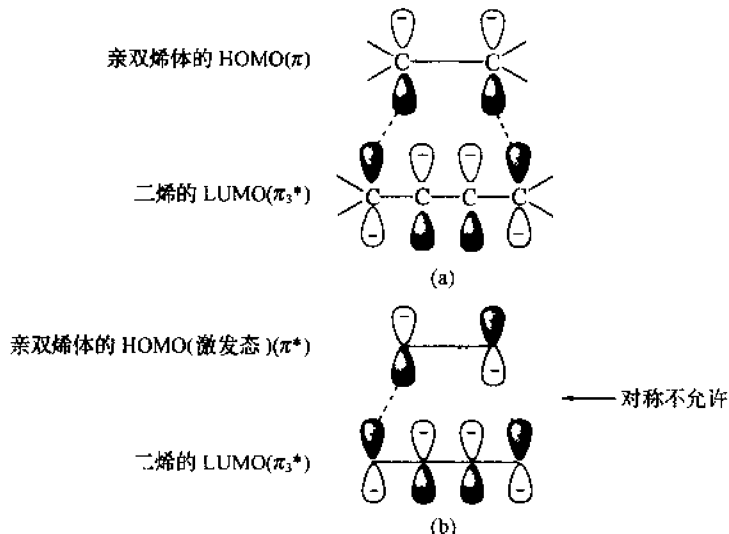
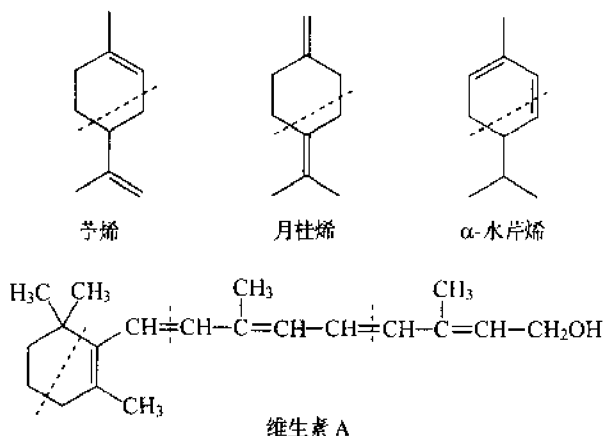


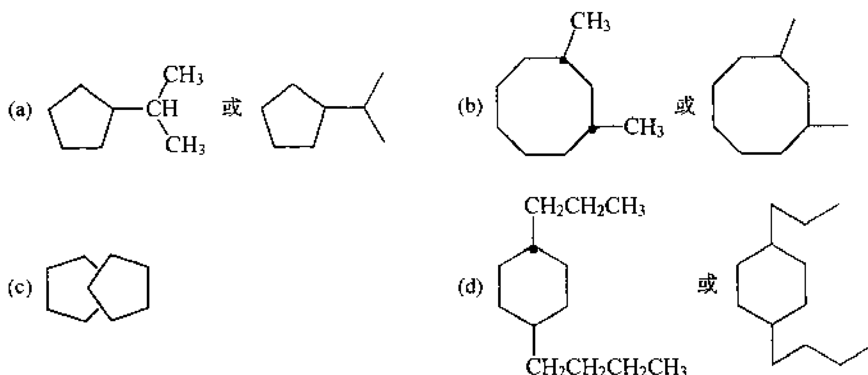
图 9-17



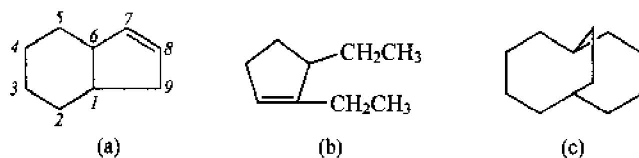
补充问题

问题 9.30 画出下列化合物的结构式：(a)异丙基环戊烷，(b)顺-1,3-二甲基环辛烷，(c)二环-[4.4.1]十一烷，(d)反-1-丙基-4-丁基环己烷。

解 ☞



问题 9.31 命名下列化合物并指出哪一个是手性的：



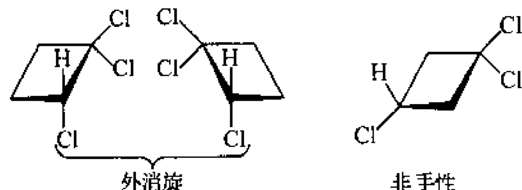
解 ☞ (a) 环上碳原子的编号如图所示，从桥头碳原子开始，先沿较大的环编号，并使第一个双键碳原子的编号尽可能最小。其名字为二环-[4.3.0]壬-7-烯。分子是手性的，C^1 和 C^6 是手性中心。

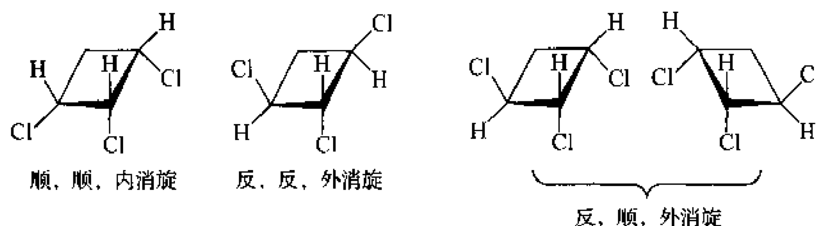
(b) 2,3-二乙基环戊烷。分子是手性的，C^3 是手性中心。

(c) 二环-[4.4.2]十二烷，分子不是手性的。

问题 9.32 画出三氯环丁烷的结构式并给出有关立体化学的信息(内消旋，外消旋，顺，反，非手性)。

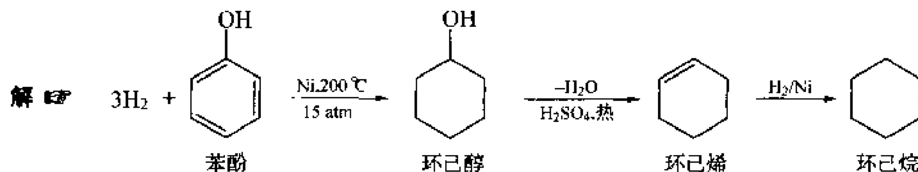
解 ☞



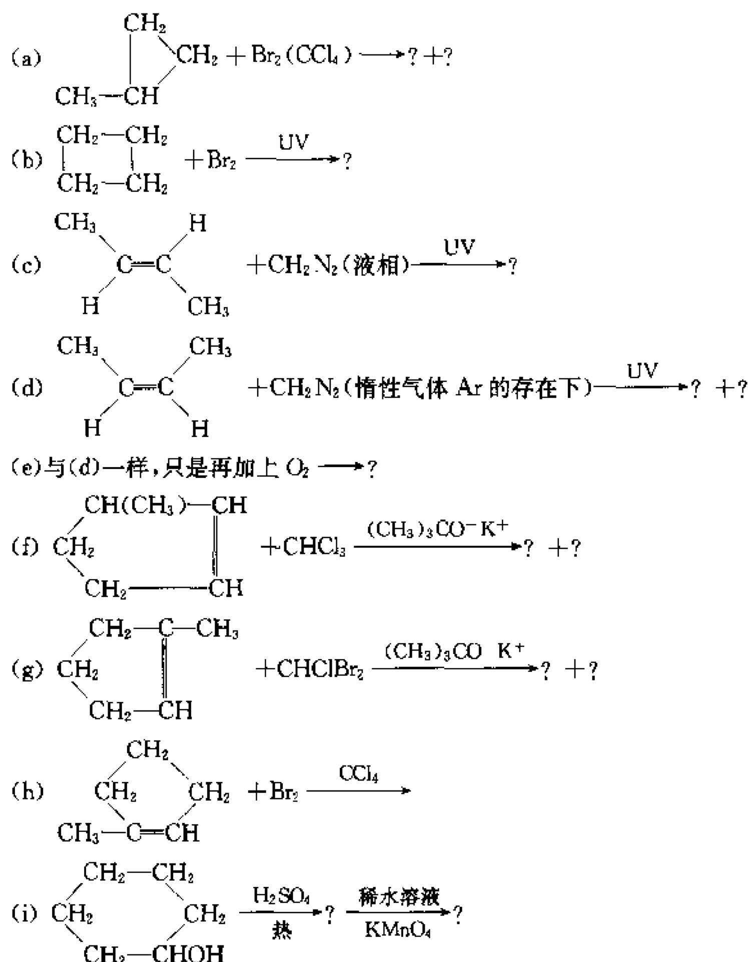


问题 9.33　写出由苯酚 C_6H_5OH 制取环己烷的步骤。

解 ☞



问题 9.34　写出下列"?"所代表的有机化合物的结构式，如必要，请指出产物的立体化学性质并解释之。

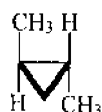


解 ☞　(a) 两个 Br 原子分别加成到两个不等价的单键 Ⅰ 和 Ⅱ 上：（环丙烷，键标记 a、b、c，Ⅰ、Ⅱ），产生两种产物：

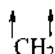
(±)-$\overset{c}{C}H_2Br-\overset{b}{C}H_2-\overset{a}{C}HBr-CH_3$，通过断裂单键 Ⅰ 得到；$\overset{b}{C}H_2BR-\overset{a}{C}H(CH_3)-\overset{c}{C}H_2BR$ 通过断裂单键 Ⅱ 得到。

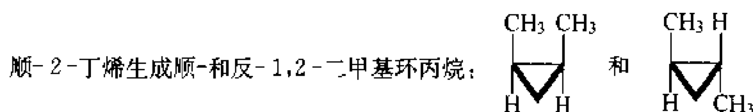
(b) $\begin{matrix}CH_2-CHBr\\ |\quad\quad |\\ CH_2-CH_2\end{matrix}$，通过自由基反应得到；与三元环不同，四元环比较稳定。

(c) 在液相中可以得到以顺式加成的单线态 CH_2；反-2-丁烯生成反-1,2-二甲基环丙烷：



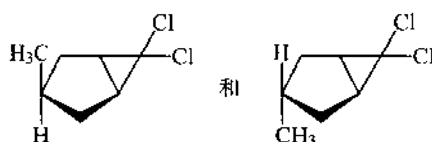
(d) 一些最初生成的单线态 CH_2 与惰性气体分子碰撞，变成加成时没有立体选择性的三线态。



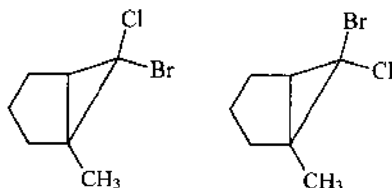


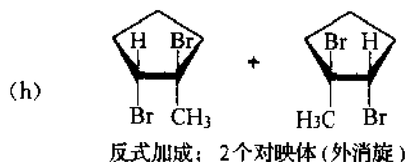
(e) O_2 是双自由基的，可以和三线态的卡宾反应，这样留下单线态的卡宾与顺-2-丁烯反应生成顺-1,2-二甲基环丙烷。

(f) 二氯卡宾与 C＝C 是顺式加成，但与甲基可以是顺式的或反式的。

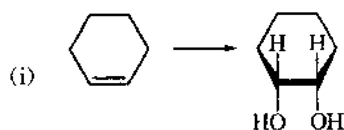


(g) $CHClBr_2$ 失去 Br^- 比失去 Cl^- 更容易，生成 ClBrC：，加成后 Cl 或 Br 与甲基是顺式的。





反式加成；2个对映体(外消旋)

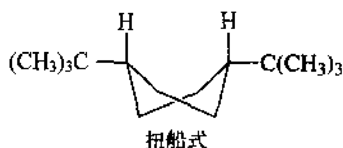


环己醇脱水生成环己烯，环己烯与两个 OH 顺式加成生成内消旋的二醇。

问题 9.35 解释(a)为什么卡宾可以由 $CHCl_3$ 脱卤化氢得到，而不能由甲烷、一氯乙烷、一氯正丙烷脱卤化氢得到？(b)为什么顺-1,3-二-*tert*-丁基环己烷和反-1,4-二-*tert*-丁基环己烷以椅式构象存在，而它的几何异构体反-1,3-二-*tert*-丁基环己烷和顺-1,4-二-*tert*-丁基环己烷却不以椅式构象存在？

解☞ (a) 卡宾可以由 $CHCl_3$ 形成，因为 $CHCl_3$ 上有3个强电负性的氯原子使此化合物具有足够的酸性，以使其质子易于被碱吸引。CH_3Cl 只有1个氯，其酸性较弱。卡宾是从一个碳原子上通过 α-消除脱去一个 HCl 得到的；因为对于一氯乙烷和一氯正丙烷来说，质子更容易从 β 碳原子上脱去形成烯烃，因此不容易产生卡宾。

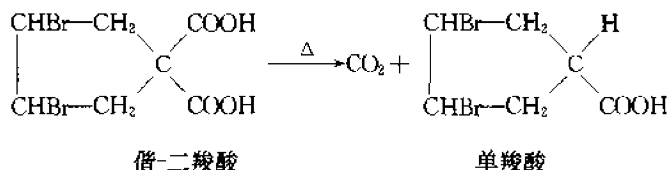
(b) 顺-1,3-二-*tert*-丁基环己烷和反-1,4-二-*tert*-丁基环己烷都以椅式构象存在是因为(ee)构象稳定。反-1,3-二-*tert*-丁基环己烷和顺-1,4-二-*tert*-丁基环己烷的椅式是(ea)构象。处于直立键位置的 *t*-丁基非常不稳定，因此带有准-(ee)的扭船式构象(如图 9-20)比椅式构象更稳定。



扭曲减小了重叠和“旗杆”作用

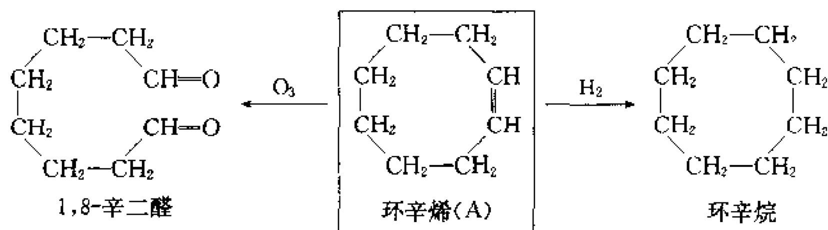
图 9-20

问题 9.36 指出化合物 A～D 的结构或构象。(a) A 和 B 是同分异构体，化学式为 C_8H_{14}。不同的是与 H_2 加成时，一种消耗 1mol H_2，另一种消耗 2mol H_2。A 臭氧化只给出一种产物，$O=CH(CH_2)_6CH=O$。而 1mol B 臭氧化产生 2mol $CH_2=O$ 和 1mol $O=CH(CH_2)_6CH=O$。(b) C 和 D 是 3,4-二溴-1,1-二羧基环戊烷的立体异构体，其脱羧反应如下：

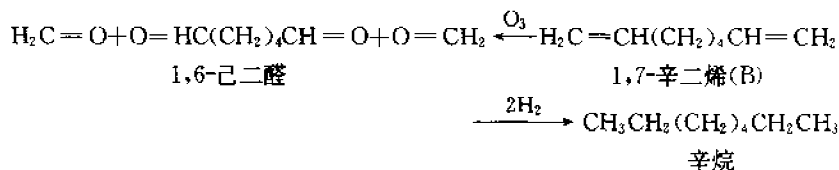


C 只有一种而 D 有两种单羧酸产物

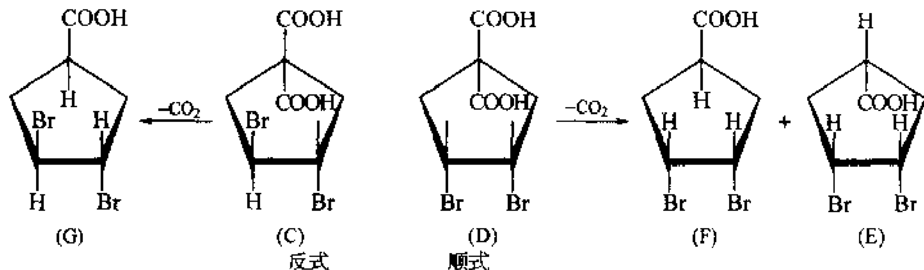
解 (a) 两种化合物都具有两个不饱和度（参见问题 6.34）。B 吸收 2 mol H_2 有两个重键。A 吸收 1mol H_2 有一个环和一个双键，它应该是环烯烃。只有环烯烃臭氧化后产生一种单一的产物，二羧酸化合物。



因为 1mol B 产生 3 种羰基化合物，它应该是二烯，而不是炔。

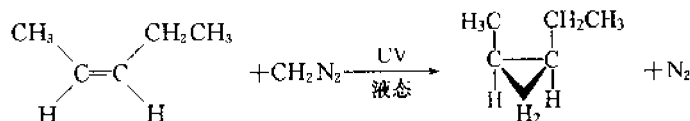


(b) 二羧酸的溴原子可能是顺式的，也可能是反式的。2 个溴原子为顺式时，二羧酸脱羧生成两种互为同分异构体的产物，Br 相对于 COOH 分别是顺式的(E)和反式的(F)。2 个溴原子为顺式的异构体是 D。由 C(反式异构体)生成的一羧酸 G，相对于 COOH，一个 Br 是顺式的，另一个 Br 是反式的，C 的产物只有一种异构体。

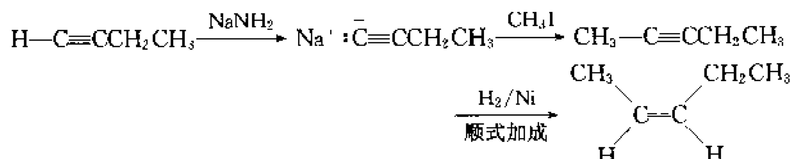


问题 9.37 写出由 4 个碳原子的非环状化合物和必需的无机试剂合成下列化合物的反应方程式和反应试剂。(a) 顺-1-甲基-2-乙基环丙烷；(b) 反-1,1-二氯-2-乙基-3-*n*-丙基环丙烷；(c) 4-氰基环己烯；(d) 溴代环丁烷。

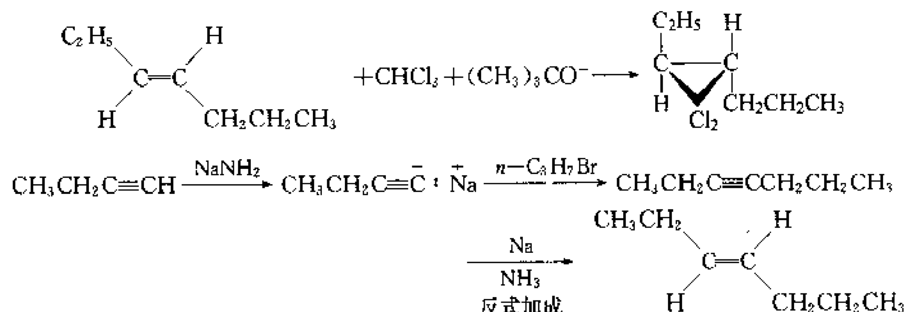
解 (a) 顺-二取代的环丙烷可由单线态的卡宾和顺-2-戊烯加成来制备。



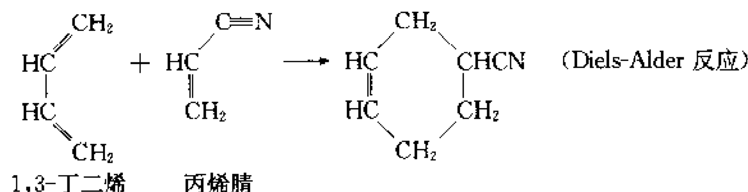
具有5个碳原子的烯烃最好由1-丁炔来制取。

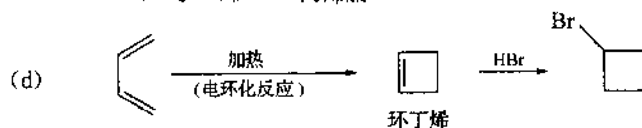


(b) 由二氯卡宾和反-3-庚烯加成来制备,反-3-庚烯由1-丁炔来制取。



(c) 环己烯最好由Diels-Alder反应来制备。—CN是强吸电子基团,与C=C双键连结时是一个很好的亲二烯体。





问题 9.38 画出下列反应所形成的环状化合物的平面结构并表示出立体化学特征。

(a) 3-环己烯醇+稀的 $KMnO_4$ 水溶液⟶

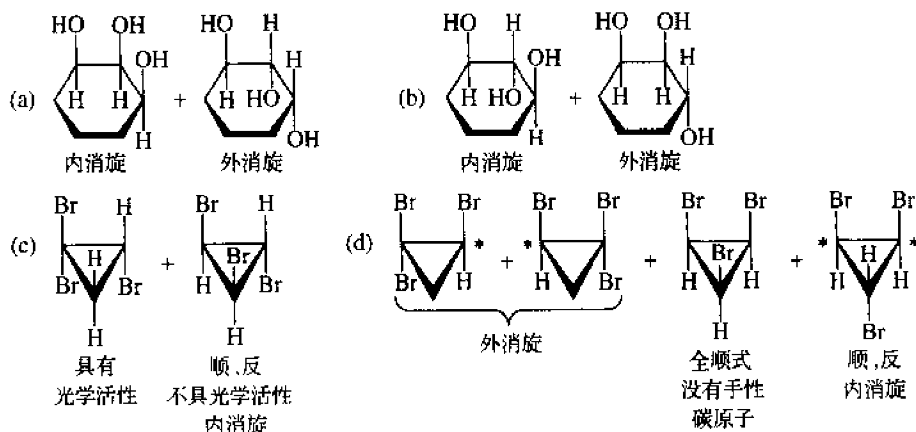
(b) 3-环己烯醇+HCO_3H(然后再加 H_2O)⟶

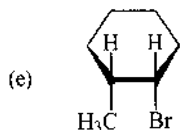
(c) (+)-反-1,2-二溴环丙烷+Br_2 $\xrightarrow{光}$

(d) 内消旋-顺-1,2-二溴环丙烷+Br_2 $\xrightarrow{光}$

(e) 1-甲基环己烯+HBr(过氧化物)⟶反式加成

解

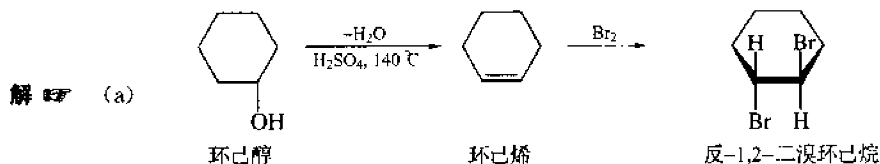




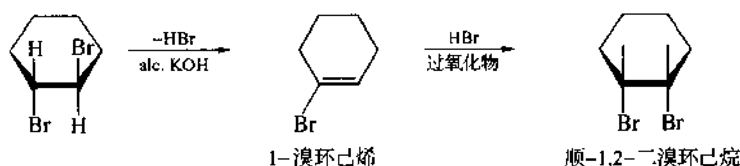
(注意：在无手性催化剂存在下，不具光学活性的反应物只能产生非光学活性的产物。)

问题 9.39 用环己醇和任何无机试剂合成下列化合物：(a)反-1,2-二溴环己烷，(b)顺-1,2-二溴环己烷，(c)反-1,2-环己二醇。

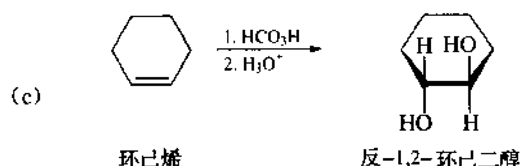
解☞ (a)



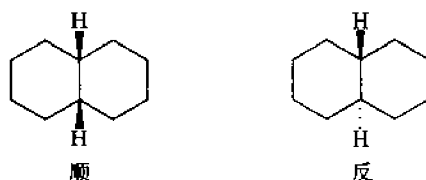
(b)参看题 9.38(e)。



(c)



问题 9.40 十氢化萘 $C_{10}H_{18}$，具有顺反两种异构体，是由于下面所示的 2 个共享的碳原子的构象不同引起的。画出它们的构象结构式。



解☞ 相应于一个环，另一个环可看作是 1,2-取代。对于反式异构体，只有(ee)构象是结构上可能的。如图 9-21 所示，两个直立键互相远离成 180°角，第二个环不能只由 4 个碳原子来桥结。顺式以(ea)构象存在，键可被扭曲成(a)(e)的位置，形成构象对映体。

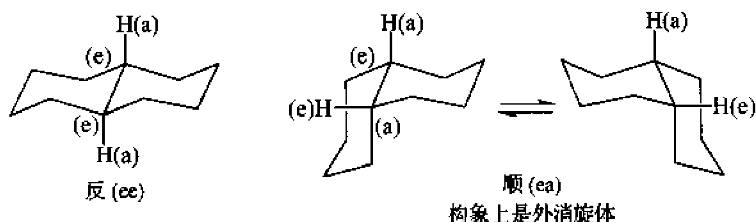


图 9-21

问题 9.41 从环丙烷的结构来解释下列事实：(a)环丙烷上的氢原子比丙烷上的氢原子的酸性更强。(b)氯代环丙烷上的氯比 $CH_3CHClCH_3$ 中的 Cl 在 S_N2 和 S_N1 反应中的活性更小。

解☞ (a) 环丙烷中向外伸展的 C—H 键比相应的烷烃具有更多的 *s* 轨道的性质(见图 9-1)。C—H 的 *s* 轨道的性质越多，H 的酸性越强。

(b) 氯代环丙烷上的 C—Cl 键也具有更多的 *s* 轨道的性质，这会减小氯的活性。切记乙烯基氯在 S_N2 和 S_N1 反应中是惰性的。在 S_N1 反应中形成的 R^- 将具有非常高的能量，因为 C 不得不用

sp^2 杂化轨道来满足 120°的键角。R^+ 的角张力(120°− 60°)比在环丙烷中的角张力(109°−60°)更大。

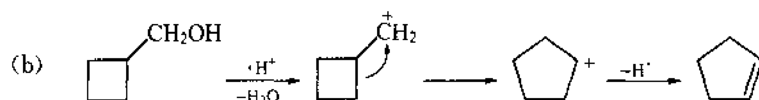
问题 9.42 用定量和定性实验来区分下列各组化合物:(a)环己烷,环己烯和 1,3-环己二烯;(b)环丙烷和丙烯。

解 ☞ (a)环己烷不能使 CCl_4 中的 Br_2 褪色,而环己烯和 1,3-环己二烯却能使 CCl_4 的 Br_2 褪色。与 H_2 加成时,1mol 环己烯消耗 1mol H_2,而 1,3-环己二烯消耗 2mol H_2。

(b)与其他环烷烃不同,环丙烷和烯烃、炔烃一样可以使 Br_2 缓慢褪色,可以与 H_2 加成,易于和 H_2SO_4 反应。但环丙烷又如其他环烷烃一样,不能使 $KMnO_4$ 水溶液褪色,而丙烯却能使酸性的 $KMnO_4$ 褪色。

问题 9.43 (a)环丁基甲醇脱水生成主要产物 A,化学式为 C_5H_8,给出 A 的结构式。A 进一步加氢可生成环戊烷。(b)给出此反应的机理。

解 ☞ (a) 化合物 A 为环戊烯,氢化后生成环戊烷。

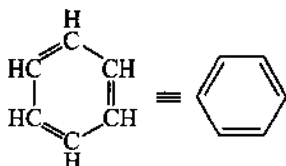
(b) 

环的侧链迁移,将具有张力较大的四元环的 $R\overset{+}{C}H_2$ 转变成具有更为稳定的五元环的 R_2CH^+。

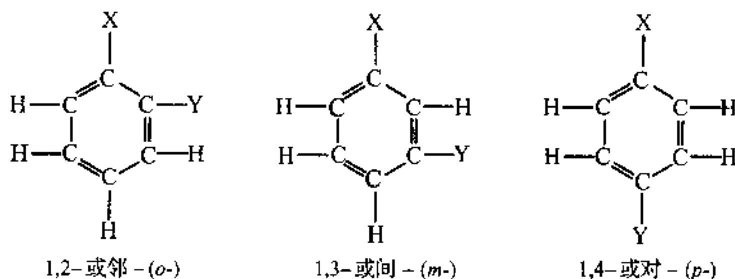
第 10 章 苯与多环芳香化合物

10.1 概述

芳香族化合物是一类反应活性较低的不饱和化合物，苯是这类化合物中最简单而又最重要的物质。苯的 **Kekulé(凯库勒)结构式**(1865)中苯环上的 6 个氢是等同的，因此其单取代物(C_6H_5Y)只有一种。



苯的二取代物有 3 种，分别为 1,2 -(邻-)，1,3 -(间-)和 1,4 -(对-)位置的异构体。



问题 10.1 苯是一种键角为 120°的平面分子，6 个碳碳键具有相同的键长 0.139nm。则苯和 1,3,5 -环己三烯相同吗？

解 不相同。在 1,3,5 -环己三烯中，单键键长为 0.153nm，双键键长为 0.132nm，其键长随单、双键的不同而不等。而苯中碳碳键长介于单双键之间的值，即 0.139nm。

问题 10.2 (a) 下面的氢化热(ΔH_h，kJ/mol)如何表明了苯不是普通的三烯——1,3,5 -环己三烯？环己烯为-119.7；1,4—环己二烯为-239.3；1,3 -环己二烯为-231.8；苯为-208.4。(b)计算苯的离域能。(c)与 1,3,5 -环己三烯($\Delta H_h = -336.8$ kJ/mol)的离域能相比，苯的离域能如何？由此总结两化合物的相对活性。

解 在对表 10 - 1 第一纵行的反应进行计算时，我们假设不存在任何轨道间的相互作用，每个双键对整个化合物的 ΔH_h 贡献-119.7 kJ/mol 的能量(即环己烯中一个独立碳碳双键的 ΔH_h 值)。ΔH_h 的计算值与观察值间的差值即为离域能。由于 1,4 -环己二烯的 ΔH_h 值比 1,3 -环己二烯的 ΔH_h 值小 7.5kJ/mol，所以共轭效应使 1,3 -环己二烯更稳定[注意：能量越小(或越负)，结构的稳定性越好]。(a) 1,3,5 -环己三烯应该具有典型三烯的特点，$\Delta H_h = -359.1$ kJ/mol。而苯的 ΔH_h 的观察值为-208.4 kJ/mol，因此苯不是 1,3,5 -环己三烯，实际上，后者并不存在。

(b)见表 10 - 1。

(c)苯的离域能(-150.7 kJ/mol)比 1,3,5 -环己三烯的离域能(-22.3 kJ/mol)小得多。3 个共轭双键只有共在一个环内时才具有更负的离域能。由于苯的基态焓的绝对值比三烯的小得多，苯加氢时 $\Delta H^‡$ 将更大，其反应也慢得多。对于所有的亲电加成反应，与开链的三烯相比，苯的活性更小。

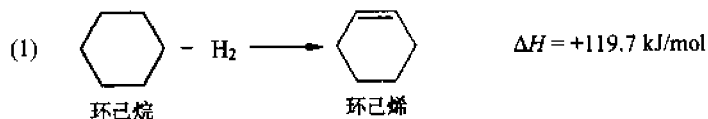
表 10－1

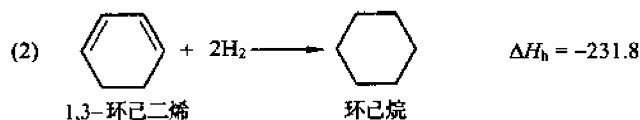
	ΔH_h 计算值 kJ/mol	ΔH_h 实验值 kJ/mol	离域能
环己烯 + H_2 ⟶ 环己烷		−119.7	
1,4-环己二烯 + $2H_2$ ⟶ 环己烷	2(−119.7) = −239.4	−239.3	0.0
1,3-环己二烯 + $2H_2$ ⟶ 环己烷	2(−119.7) = −239.4	−231.8	−7.6
苯 + $3H_2$ ⟶ 环己烷	3(−119.7) = −359.1	−208.4	−150.7
cis-1,3,5-己三烯 + $3H_2$ ⟶ C_6H_{14}	3(−119.7) = −359.1	−336.8	−22.3

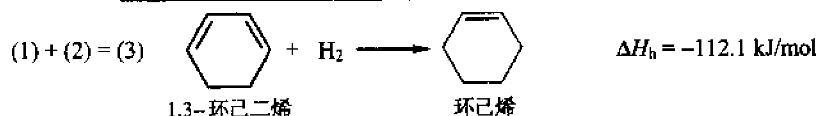
问题 10.3　(a)运用 10.2 题中给出的环己烯、1,3-环己二烯和苯的完全氢化热 ΔH_h，计算下列物质与 1mol H_2 加成时的 ΔH_h：(i)1,3-环己二烯；(ii)苯。(b)从三种物质加成 1mol H_2 时的速率值中，你能得到什么结论(反应步骤的 ΔH 与此步骤的 $\Delta H^{\ddagger}$ 并没有必然联系，但在思考此题时，可认为 $\Delta H_{反应}$ 与 $\Delta H^{\ddagger}$ 有直接关系)？(c)通过控制苯的加氢条件，能否分离得到环己二烯和环己烯呢？

解 ☞　写出反应方程式，以便进行运算并给出预期的反应物、产物和焓。

(a)　(i)反应(1)＋ 反应(2)：

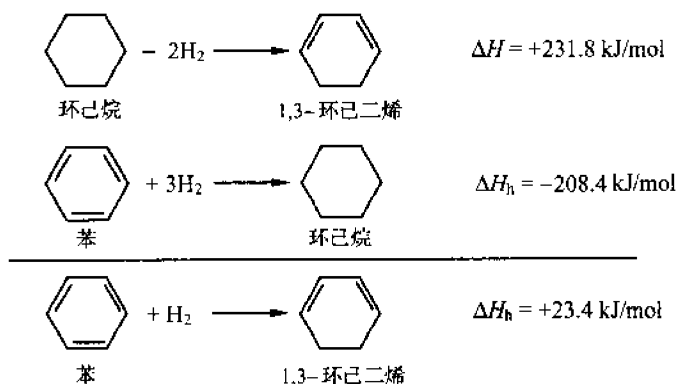


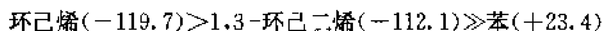




注意：反应(1)是脱氢反应(氢化反应的逆反应)，ΔH 为正值。

(ii) 将以下 2 个反应相加：





(b)具有最负 ΔH_h 值的反应是放热最多的反应，此种情况下，反应速率也最快。与 1mol H_2 加成的难易程度如下(按由易到难的顺序)：

环己烯(−119.7)>1,3-环己二烯(−112.1)≫苯(+23.4)

(c)不能得到。当一个苯分子转变成二烯时，此二烯将在其他更多的苯分子发生反应前就已与两个或更多的 H_2 分子反应生成环己烷。如果 1mol 苯和 1mol H_2 反应，产物为 1/3mol 的环己烷和 2/3mol 未反应的苯。

问题 10.4　苯的燃烧热*(ΔH_c)的实验值为−3301.6 kJ/mol，其理论值是通过实验将从其他化合物中得到的每一个键的贡献值加和得出的；其值(单位：kJ/mol)分别为：C═C −492.4，C—C −206.3，C—H −225.9。用以上数据计算苯的燃烧热及理论值与实验值的差值，并与用氢化热计算所得的差值相比较。

解　每一个键的贡献及分子的总燃烧热计算如下：

6 个 C—H 键=6(−225.9)=−1355.4 kJ/mol

3 个 C—C 键=3(−206.3)=−618.9

3 个 C═C 键=3(−492.4)=−1477.2

总和=−3451.5 (计算得到的苯的 ΔH_c)

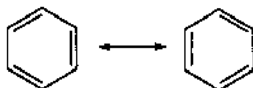
实验值=−3301.6

差值=−149.9 kJ/mol

这一差值就是苯的离域能，与由 ΔH_h(表 10-1)计算的离域能基本相同。

问题 10.5　如何用(a)共振，(b)轨道图，(c)分子轨道理论来解释苯的结构？

解　(a) 苯是由两种能量相等的(凯库勒)结构杂化而成的，这两种结构仅在双键的位置上有差别。



(b) 每个碳都是 sp^2 杂化，并以 σ 键与另外两个碳和一个氢相连(见图 10-1)。这些 σ 键构成了分子的骨架。每个碳在垂直苯环平面的 p 轨道上还有一个电子，相邻的 p 轨道间相互重叠，

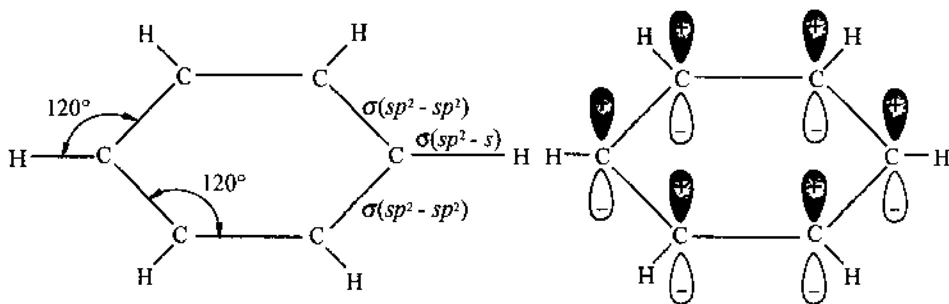


图 10-1

* 有些书将燃烧热定义为 $-\Delta H_c$，其值为正。

在苯环平面的上下形成与之平行的 π 体系(见图 10-2)。π 体系中的 6 个 p 电子与 6 个碳都相关，因此更加离域化，并且使芳香环具有更大的稳定性和更大的共振能。

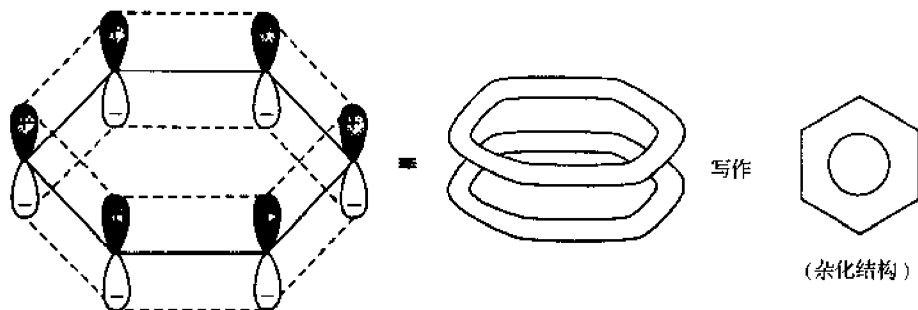


图 10-2

(c) 在(b)中所讨论的 6 个 p 原子轨道相互作用形成 6 个 π 分子轨道。如图 10-3 所示，图中给出了上叶片的符号(参考图 8-3 丁二烯的情况)。由于苯是环状的，代表电子云的静态波是环形的并具有节面，图中所示的线代表节点(参看题 9.28 的 0 符号的意义)。6 个 p 电子填在 3 个成键分子轨道中，因此解释了苯的稳定性。

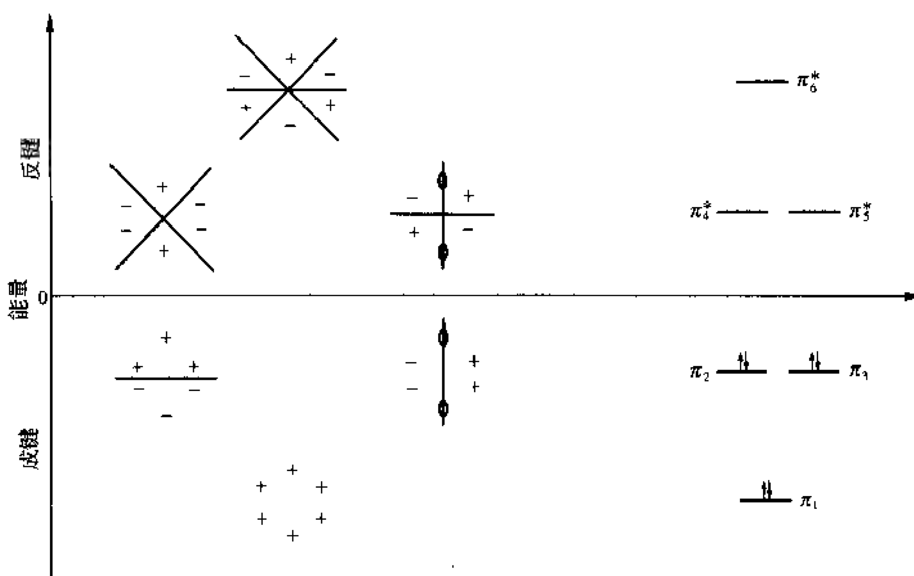


图 10-3

苯的特殊性质，即**芳香性**总结如下：

1. 热稳定性。
2. 与极性试剂如 HNO_3、H_2SO_4、Br_2 反应时，取代反应比加成反应容易发生。在这些反应中，芳香族化合物的不饱和环不被加成。
3. 一般不与 $KMnO_4$ 水溶液、HNO_3 发生氧化反应，除非是非常强的氧化剂。
4. 具有独特的核磁共振光谱(见表 12-4)。

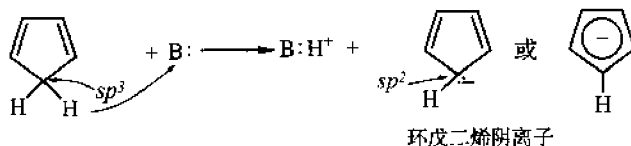
10.2 芳香性和 Hückel 规则

适用于平面分子的 **Hückel 规则**(1931)表述如下：**如果分子中 π 电子数等于 $4n+2$，n 为零和其他整数，则这类化合物具有芳香性。**这一规则应用于含碳的单环化合物，其中每一个碳都具有 sp^2 杂化的能力并提供一个 p 轨道来形成大 π 键。Hückel 规则还广泛应用于不饱和杂环化合物和稠环化合物。注意苯的 $n=1$。

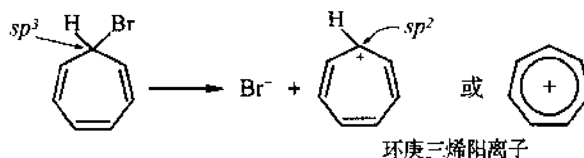
问题 10.6 解释下列化合物中实验所表现出的芳香性：(a)1,3-环戊二烯阴离子，不是 1,3-环戊二烯；(b)1,3,5-环庚三烯阳离子，不是 1,3,5-环庚三烯；(c)环丙烯阳离子；

(d)杂环化合物吡咯，呋喃和吡啶。

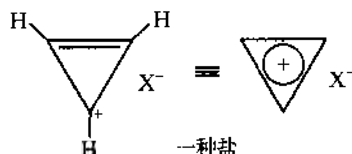
解 ☞ (a)1,3-环戊二烯有一个 sp^3 杂化碳，使环上的 p 轨道不能相互重叠。从这个碳上去掉一个 H^+ 将得到一个碳负离子，从而变成 sp^2 杂化并具有一个 p 轨道，可以与其他 p 轨道重叠形成一个环形的 π 体系。两个双键的 4 个 p 电子加上两个未成键电子共 6 个 π 电子，因此其阴离子具有芳香性($n=1$)。



(b)尽管三烯有 3 个 C＝C,6 个 p 电子，但孤独的 sp^3 杂化的碳使 p 轨道间不能形成环形重叠。通过离子化产生一个碳正离子将使碳原子间的 p 轨道能够环形重叠。阳离子有 6 个 π 电子，具有芳香性($n=1$)。

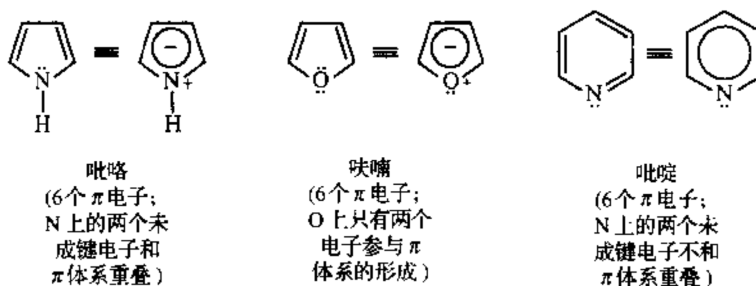


(c)环丙烯阳离子有两个 π 电子，$n=0$。



(a)、(b)和(c)中的离子是最活泼的，但与相应的开链离子相比却稳定得多。

(d) Hückel 规则可扩展应用于如下杂环化合物。



吡咯(6个 π 电子；N 上的两个未成键电子和 π 体系重叠)

呋喃(6个 π 电子；O 上只有两个电子参与 π 体系的形成)

吡啶(6个 π 电子；N 上的两个未成键电子不和 π 体系重叠)

注意：由于杂原子上电子的离域使吡咯和呋喃具有偶极性。

10.3 反芳香性

若平面环状共轭化合物比相应的非环状不饱和化合物活泼，则其具有**反芳香性**，他们具有 $4n$ 个 π 电子。1,3-环丁二烯($n=1$)是一种极不稳定的反芳香性分子，它具有两种等价的结构。这也表明了具有等价结构的能力并不足以预测其稳定性。

问题 10.7 环辛四烯(C_8H_8)与苯不同，它不具有芳香性。它能使稀的 $KMnO_4$ 水溶液和 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色。实验测定其燃烧热值为－4581kJ/mol。(a)用 Hückel 规则解释环辛四烯与苯在化学性质上的不同。(b)用题 10.4 中的热化学数据计算共振能。(c)为什么此化合物不是反芳香性的。(d)苯乙烯 $C_6H_5CH＝CH_2$，燃烧热为－4393 kJ/mol，是环辛四烯的同分异构体，它具有芳香性吗？

解 ☞ (a)环辛四烯有 8 个而不是 6 个 p 电子，因此它不具有芳香性，能进行加成反应。

(b)燃烧热计算如下：

8 个 C—H 键 = 8(−225.9) = −1807kJ/mol

4 个 C—C 键 = 4 (−206.3) = −825

4 个 C ═ C 键 = 4(−492.4) = −1970

总和 = −4602 kJ/mol

差值为：−4602−(−4581) = −21 kJ/mol，表明其共振能小，不具有芳香性。

(c)尽管分子有 $4n(n-2)$ 个 π 电子，但它不是反芳香性的。因为它不是平面分子，主要以盆状构象存在(见图 10-4)。

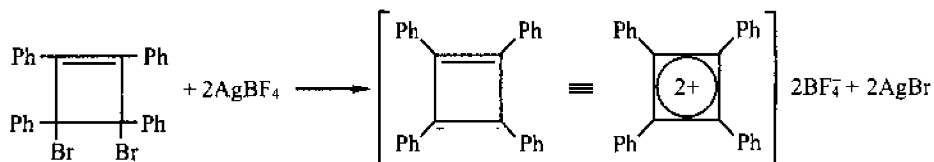
图 10-4

(d)苯乙烯具有芳香性，它的离域能为 −4602−(−4393) = −209kJ/mol，这是由于芳环存在的结果。由于苯乙烯的环与 C ═ C 共轭，因此电子云更加离域，所以与苯(−150 kJ/mol)相比，其离域能更负。

问题 10.8　推出下列易溶于极性溶剂而不溶于非极性溶剂的化合物的结构并解释其稳定性。(a)2mol $AgBF_4$ 和 1mol 1,2,3,4-四苯基-3,4-二溴环丁烯反应得到一种红色物质。(b)2mol K 和 1mol 1,3,5,7-环辛四烯反应得到一种稳定的化合物，反应中无 H_2 放出。

解 ☞ 由溶解性看出这些化合物是盐类。形成的有机离子的稳定性表明它们遵循 Hückel 规则，故有芳香性。

(a) 两个 Br^- 和两个 Ag^+ 形成两个 AgBr，同时生成四苯基环丁烯基二价阳离子。



(b) 由于 K 是强还原剂，而且反应中没有 H_2 生成，因此应是两个 K 提供两个电子生成环辛四烯基二价阴离子(见图 10-5)。这种具有环闭合共轭体系的单环化合物有 10 个电子，符合 Hückel 规则($n=2$)，具有芳香性。

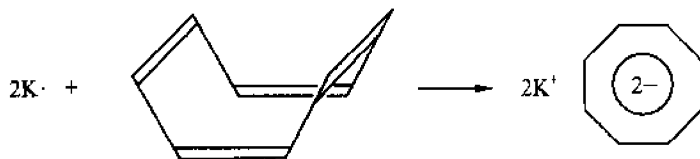
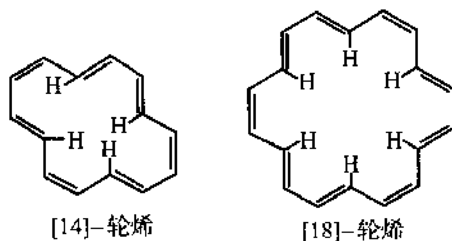


图 10-5

问题 10.9　Sondheimer 合成了一系列有趣的共轭环多烯，即[n]-轮烯，其中 n 等于环上的碳原子数。

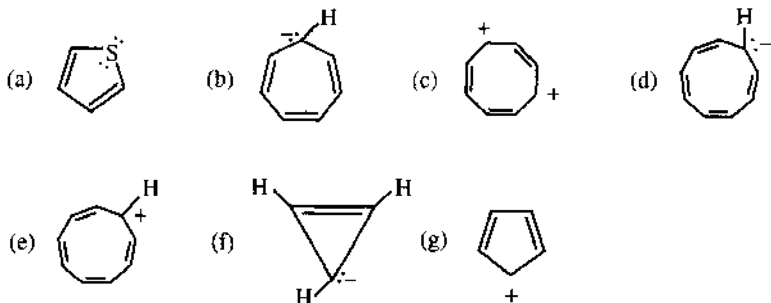


解释他所观察到的现象：(a) [18]-轮烯有点芳香性，[16]-和[20]-轮烯无芳香性；(b)[18]-轮烯比[14]-轮烯更稳定。

解 ☞ (a) 具有芳香性的[18]-轮烯，有 $4n+2(n=4)$ 个 π 电子，而非平面结构的[16]-和[20]-轮烯有 $4n$ 个 π 电子，不具有芳香性。

(b) [14]-轮烯由于环中心的 H 比较拥挤而使得环有点扭曲，这种空间的扭曲阻止了平面结构的形成，因此削弱了芳香性。

问题 10.10 用 Hückel 规则指出下列平面化合物哪些具有芳香性，哪些具有反芳香性。



解 ☞ (a)芳香性。每个 C=C 提供 2 个 π 电子，S 提供一对电子，形成 6 电子的芳香体系。(b)反芳香性。因为有 $4n(n=2)$ 个 π 电子。(c)芳香性。因为有 6 个 π 电子。(d)芳香性。该阴离子有 10 个 π 电子，符合 $(4n+2)$ 规则 $(n=2)$。(e)反芳香性。该阳离子有 $4n(n=2)$ 个 π 电子。(f)和(g)都是反芳香性的，它们都有 $4n(n=1)$ 个 π 电子。

问题 10.11 共轭环多烯分子轨道的相对能量可由下面简单的多边形规则而非题 10.5(c)中的节点平面来决定。将多边形置于一个环中，环底部有一顶点，整个环上顶点的总数目等于分子轨道的数目，顶点的高度与相关分子轨道的能量是成比例的，在水平直径下的顶点是成键 π，在水平直径上的是反键 π^*，在直径上的顶点是非键 π^n。将此规则用于三碳，四碳，五碳，六碳，七碳，八碳体系，并指出分子轨道的性质。

解 ☞ 答案见图 10-6。

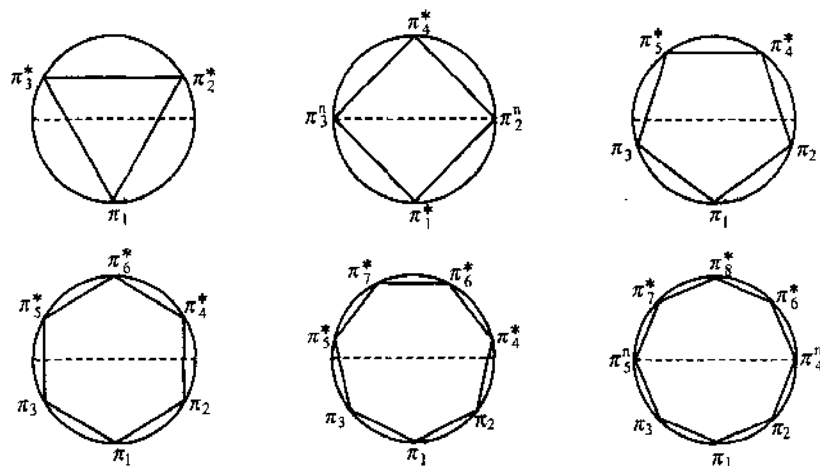
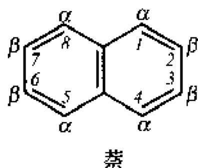


图 10-6

10.4 多环芳香化合物

大多数此类化合物具有稠合的苯环，其基本构型是萘($C_{10}H_8$)。尽管 Hückel 的 $4n+2$ 规则是由单环体系严格推出的，它仍近似适用于稠环化合物。由于两个稠合的环共用一对 π 电子，每个环的芳香性和离域能将比苯环要低，多环芳香族化合物中的 C—C 键长上有些差异，也正说明了这一点。



萘

问题 10.12 萘的燃烧热的实验测定值比结构式计算值在绝对值上小 225kJ/mol，由上述事实得出关于萘的稳定性和芳香性的结论。

解 ☞　−225kJ/mol 的差值，是萘的共振能。与苯相比，萘的芳香性弱一些，因为萘中每个环的平均共振能为(−225)/2=−127.5kJ/mol，其绝对值比苯(−150kJ/mol)的小。

问题 10.13 萘是键角都是 120°的平面分子，请推出其轨道图(参考图 10-2)。

解 ☞　如图 10-7 所示，碳原子以 sp^2 杂化原子轨道与其他碳原子和氢原子形成 σ 键，剩余的 p 轨道在垂直于环平面的方向上肩并肩重叠形成 π 电子云。

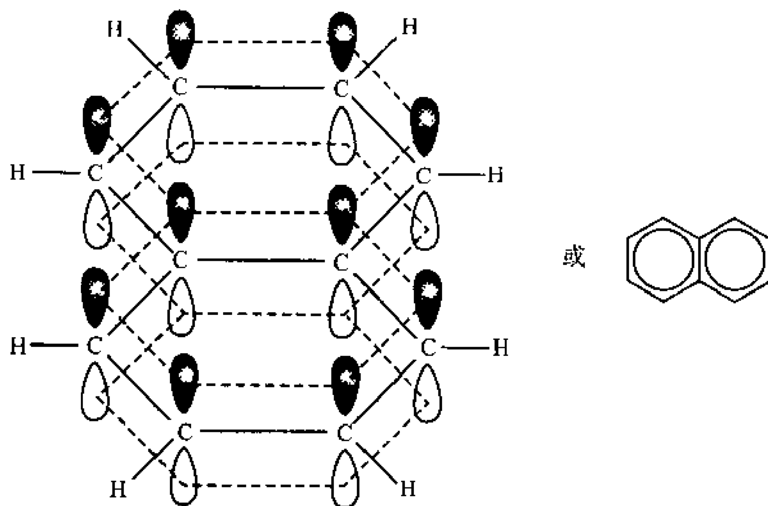
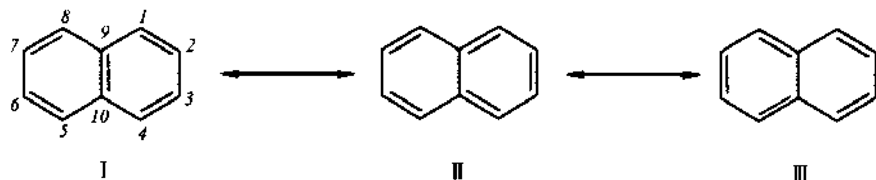


图 10-7

问题 10.14 (a)画出萘的三种共轭结构。(b) 哪一种结构对于杂化结构贡献大，并具有最小能量？(c) 在萘中有 4 种 C—C 键，$C^1—C^2$，$C^2—C^3$，$C^1—C^9$，$C^9—C^{10}$，哪一种是最短的键并解释为什么。

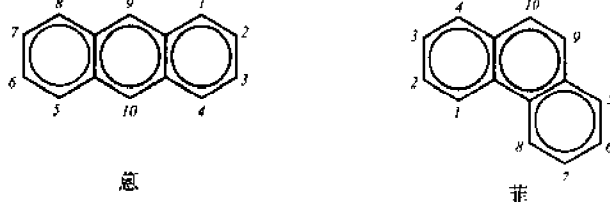
解 ☞　(a)



(b)结构Ⅰ具有最小能量，因为只有Ⅰ含有两个完整的苯环。

(c)在三种共振结构中，出现双键性质频率最高的位置上的键将最短。$C^1—C^2$ 即是这样(同样适合于 $C^3—C^4$，$C^5—C^6$，$C^7—C^8$)。

蒽和菲是具有 3 个稠合苯环的异构体($C_{14}H_{10}$)。随着稠合环数的增加，每个环的离域能的绝对值将逐渐减小，化合物也更为活泼，尤其表现在加成反应上。蒽和菲的每个环的离域



能相应为-117.2和-126.8kJ/mol。

10.5 命名

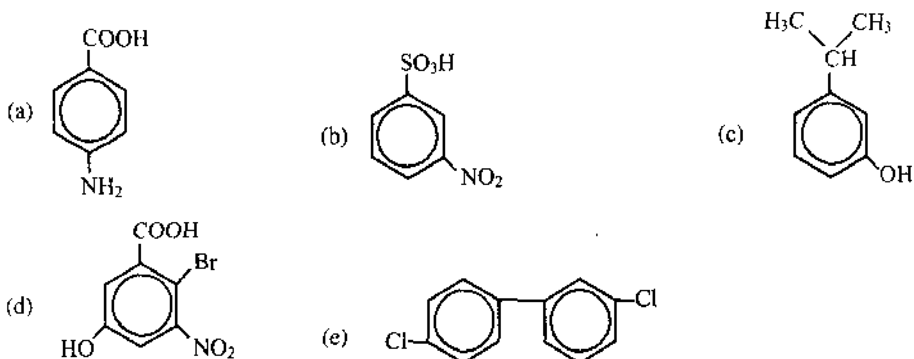
一些苯的衍生物的俗名为甲苯($C_6H_5CH_3$),二甲苯($C_6H_4(CH_3)_2$),苯酚(C_6H_5OH),苯胺($C_6H_5NH_2$),苯甲醛(C_6H_5CHO),苯甲酸(C_6H_5COOH),苯磺酸($C_6H_5SO_3H$),苯乙烯($C_6H_5CH=CH_2$),均三甲苯($1,3,5-(CH_3)_3C_6H_3$),苯甲醚($C_6H_5OCH_3$)。

衍生物命名是以苯作母体,取代基的名字作前缀,如硝基苯($C_6H_5NO_2$)、乙苯($C_6H_5CH_2CH_3$)、氟苯(C_6H_5F)。

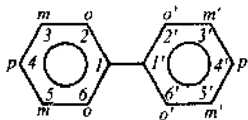
一些芳香基(Ar)的名称为:C_6H_5-(苯基),$C_6H_5-C_6H_4-$(联苯基),$p-CH_3C_6H_4-$(p-甲苯基)和$(CH_3)_2C_6H_3-$(二甲苯基)。一些芳烃基名称为:$C_6H_5CH_2-$(苯甲基),$C_6H_5CH=$(苯亚甲基),$C_6H_5C\equiv$(苯次甲基),$(C_6H_5)_2CH-$(二苯甲基),$(C_6H_5)_3CH-$(三苯甲基)。

常见取代基优先性减小的顺序如下:COOH,SO_3H,CHO,CN,C=O,OH,NH_2,R,NO_2,X。二取代苯通常用邻-,间-,对-来表示一个基团相对于另外一个基团的位置。其他基团的位置应遵循最小序数原则。

问题 10.15 命名下列化合物:

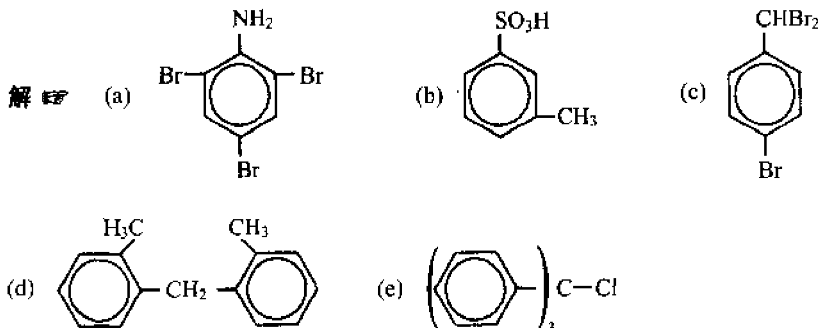


解 ☞ (a)对氨基苯甲酸;(b)间硝基苯磺酸;(c) 间异丙基苯酚;(d) 2-溴-3-硝基-5-羟基苯甲酸(由于 COOH 优先于 OH,故以苯甲酸作为母体);(e) 3,4′-二氯联苯。联苯的编号顺序如下:

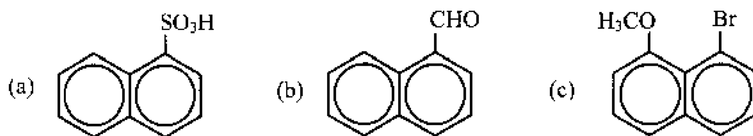


问题 10.16 给出下列化合物的结构:(a)2,4,6-三溴苯胺;(b) 间甲基苯磺酸;(c) 对溴苯基二溴甲烷;(d) 二邻甲苯基甲烷;(e) 三苯甲基氯化物。

解 ☞



问题 10.17　命名下列化合物：



解　(a) 1-萘磺酸或 α-萘磺酸；(b) 1-萘甲醛或 α-萘甲醛；(c) 8-溴-1-甲氧基萘。

10.6　化学反应

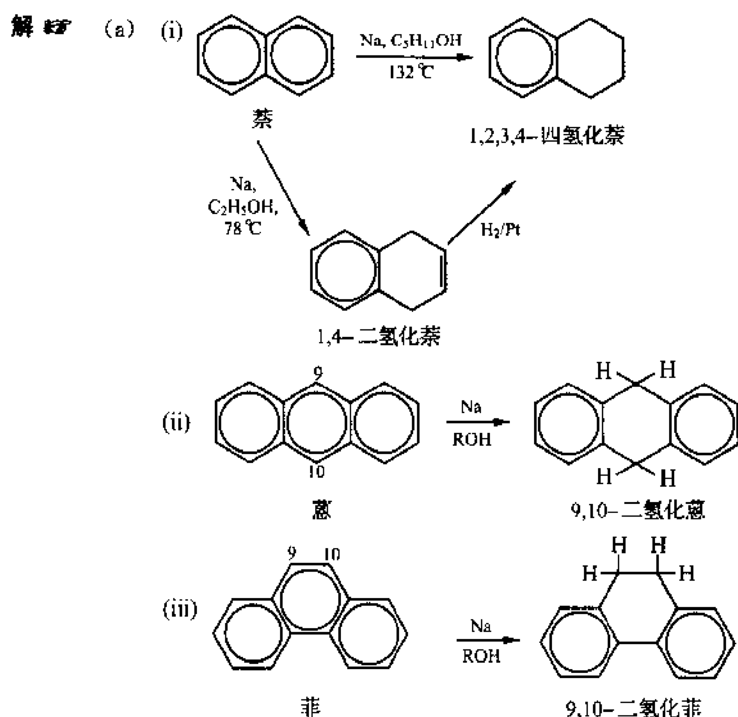
苯环的稳定性限制了苯和萘的化学反应。二者都不能进行破坏芳香环的加成反应。它们能进行取代反应，即环上 H 被一个基团或原子所取代的反应，同时保持芳香环不动；非 H 的基团或原子也可被取代。这将在 11 章中详细讨论。

还原反应

苯不能发生催化氢化反应(在高温高压下加 H_2)，也不能被醇钠还原。而萘在回流的乙醇和 Na 中，可得到两个 H 生成非共轭的 1,4-二氢化萘。在更高沸点的醇中，C^1 和 C^4 会得到多于两个的 H 而生成四氢衍生物(1,2,3,4-四氢化萘)。蒽和菲只在 C^9 和 C^{10} 上得到 H，而不能得到更多的 H。

问题 10.18　(a)写出下列化合物的还原反应的方程式：(i)萘；(ii)蒽；(iii)菲。(b) 解释萘比苯更易于被还原的原因。(c) 解释蒽和菲在 C^9-C^{10} 双键上发生还原反应，而不能更深层被还原的原因。

解　(a)

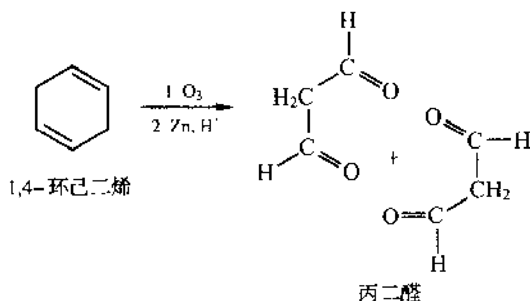


(b) 萘的每个环的芳香性比苯环的芳香性小，因此更为活泼。

(c) 这两个反应的产物中含有两个苯环，其共振能为 $2\times(-150)=-300$kJ/mol。如果还原反应发生在两边的环上时，生成的萘的衍生物，共振能为-255kJ/mol，可见，两个苯基比一个萘基更稳定。

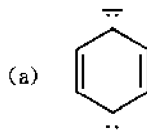
问题 10.19　在 **Birch** 还原中，苯在醇和液氨(-35℃)溶剂中，可与活泼金属(Na 或 Li)反应，并被还原成环己二烯，产物经臭氧化只产生一种物质 $OCHCH_2CHO$，那么该还原产物是什么？

解☞ 由于二烯烃经臭氧化只有一种产物，所以此二烯在结构上是对称的，故还原产物为 1,4-环己二烯。



问题 10.20 在质子溶剂中活泼金属发生还原反应的典型机理为：两个电子从金属原子转移给底物，产生更为稳定的二价碳负离子，然后从质子溶剂中获得两个 H^+ 生成产物。(a)给出苯的二价负离子的结构式；(b)解释它为什么易于形成。

解☞

(a) 

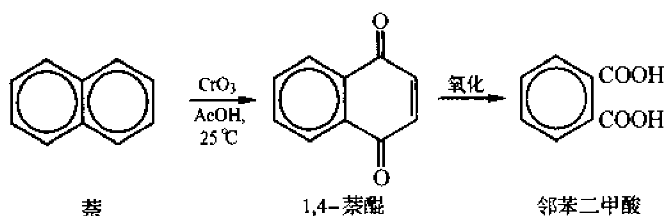
(b)负电荷之间的排斥力必然使两负电荷相距最远(对位)，生成何种产物是由中间体二价碳负离子的稳定性决定的，而不是由产物的稳定性决定。本题中，更为稳定的产物将是共轭 1,3-环己二烯。

氧化反应

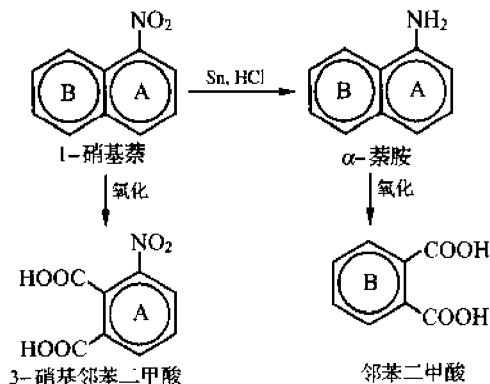
只有在非常剧烈的条件下，苯才能被氧化，与一般的氧化剂不反应。实际上，当烷基苯被氧化时，一般是烷基被氧化成羧基(COOH)，而苯环本身不变，而且此反应发生的前提是，与苯环直接相连的 C 原子上至少有一个 H。

$$C_6H_5CHRR \longrightarrow C_6H_5COOH \quad (\text{产率低})$$

而萘中的一个苯环在温和的条件下就能发生氧化反应，如，在酸性重铬酸盐溶液中。在更强的氧化剂中，将生成邻苯二甲酸。



问题 10.21 1-硝基萘的氧化产物为 3-硝基邻苯二甲酸。然而如果 1-硝基萘只被还原成 α-萘胺，那么再被氧化时，氧化产物为邻苯二甲酸。

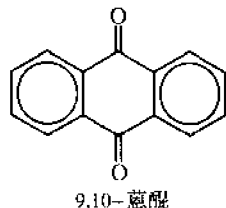


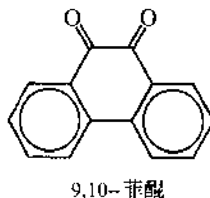
从这些反应如何推出萘的整个结构。

解 ☞ 吸电子基 NO_2 使1-硝基萘的A环比较稳定，不易氧化，而B环易被氧化，因此生成了3-硝基邻苯二甲酸。由于轨道重叠，氨基上的电子云将向萘环转移，从而使A环更易于被氧化，因此α-萘胺的氧化产物为邻苯二甲酸。硝基标记一个环并确定了萘中两个稠合苯环的存在。

问题 10.22 像萘一样，蒽和菲都易于被氧化成醌。推测产物的结构并解释之。

解 ☞


9,10-蒽醌


9,10-菲醌

在 C^9 和 C^{10} 上氧化会产生两个稳定的完整的苯环(参看题10.18(c))。

卤化反应

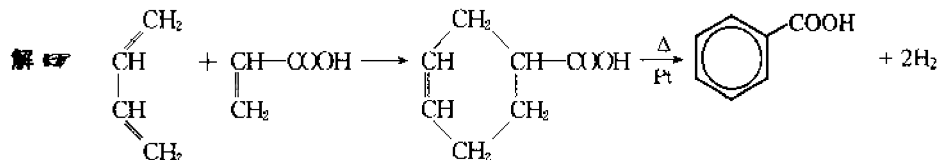
在特殊的极性条件下，苯和萘能发生卤化反应而不发生加成反应。然而，在紫外线存在下，苯与氯气反应生成1,2,3,4,5,6-六氯环己烷，它是一种杀虫剂。

10.7 合成

苯、萘、甲苯和二甲苯是自然界存在的化合物，可以从煤焦油中提取得到。工业合成法是利用石油分离得到的烷烃和环烷烃合成的，统称为**催化重整**。其中包括环己烷脱氢(**芳构化**)，正己烷**环化**和甲基环戊烷**异构化**等方法来转化为苯。芳构化是催化氢化的相反过程，实验中同样采用Pt,Pd和Ni作催化剂。芳香烃的稳定性为脱氢提供了可能性。

问题 10.23 用Diels-Alder反应合成苯甲酸 C_6H_5COOH。

解 ☞

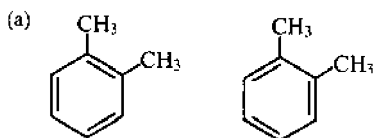


S和Se可代替Pt充当催化剂，相应的产物为 H_2S 和 H_2Se。

补充问题

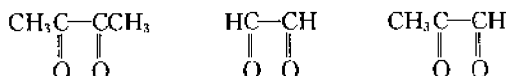
问题 10.24 (a)画出1,2-二甲基苯(邻二甲苯)的两种kekulé结构。(b)为什么这两种结构不是异构体？它们是什么关系？(c)写出其臭氧化的羰基类产物。

解 ☞ (a)



(b) 这两种结构只在π电子的位置上有所不同，因此是贡献(共振)结构，而不是异构体。

(c) 尽管贡献结构不存在，但从共振杂化体臭氧化的产物中分离出的臭氧化产物却如下：



问题 10.25 具有(a)芳香性，(b)反芳香性的条件是什么？

解 ☞ (a) (1)平面环状的分子或离子；(2)环上每一个原子必须有一个 p 原子轨道；(3)这些 p 原子轨道必须相互平行，而且能肩并肩相互重叠；(4)相互重叠的π体系的电子数必须符合

$4n+2$(Hückel 规则)。

(b) 将(a)中的 $4n+2$ 换成 $4n$,其他条件相同。

问题 10.26　设计一张表格来表示下列化合物的结构,π 电子数,π 分子轨道的能级,电子分布和芳香性的状态:(a)环丙烯阳离子,(b)环丙烯阴离子,(c)环丁二烯,(d)环丁间二烯基二价阳离子,(e)环戊二烯阴离子,(f)环戊二烯阳离子,(g)苯,(h)环庚三烯阴离子,(i)环辛四烯,(j)环辛四烯二价阴离子。

解 ☞　见表 10-2(与双键相连的氢原子未标出)。

表 10-2

	结构	π 电子数	π 分子轨道	芳香性
(a)	H +	2	π_3^* — — π_2^* ↑↓ π_1	芳香性
(b)	H −	4	π_3^* ↑ ↑ π_2^* ↑↓ π_1	反芳香性
(c)		4	— π_4^* π_3^n ↑ ↑ π_2^n ↑↓ π_1	反芳香性
(d)	+ H + H	2	— π_4^* π_3^n — — π_2^n ↑↓ π_1	芳香性
(e)	H −	6	π_5^* — — π_4^* π_3 ↑↓ ↑↓ π_2 ↑↓ π_1	芳香性
(f)	H +	4	π_5^* — — π_4^* π_3 ↑ ↑ π_2 ↑↓ π_1	反芳香性
(g)		6	— π_6^* π_5^* — — π_4^* π_3 ↑↓ ↑↓ π_2 ↑↓ π_1	芳香性
(h)	− H	8	π_7^* — — π_6^* π_5^* ↑ ↑ π_4^* π_3 ↑↓ ↑↓ π_2 ↑↓ π_1	反芳香性
(i)		8	— π_8^* π_7^* — — π_6^* π_5^n ↑ ↑ π_4^n π_3 ↑↓ ↑↓ π_2 ↑↓ π_1	无芳香性† (不是平面的)
(j)	[ ]$^{2-}$	10	— π_8^* π_7^* — — π_6^* π_5^n ↑↓ ↑↓ π_4^n π_3 ↑↓ ↑↓ π_2 ↑↓ π_1	芳香性

† 如果它是平面的,它将是反芳香性的,但(i)是非平面的,故而不具有反芳香性。

问题 10.27　用分子轨道的概念来解释题 10.26 中的芳香性和反芳香性。

解 ☞　当所有的成键分子轨道被填充满,且存在的非键轨道必须完全空着或完全被填充时,分子具有芳香性。如果平面物质中,有电子填充在反键轨道上,或成键、非键轨道半充满时,它

具有反芳香性。

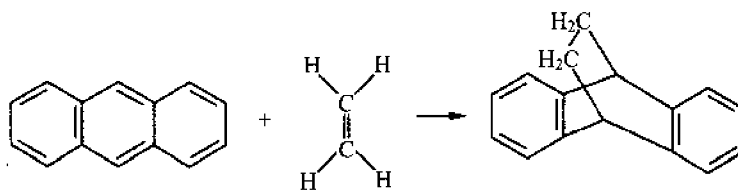
问题 10.28　命名下列化合物的一溴化衍生物：(a)蒽；(b)菲。

解 ☞　(a) 有3种同分异构体：1-溴，2-溴和9-溴代蒽；

(b) 有5种同分异构体：1-溴，2-溴，3-溴，4-溴和9-溴代菲。

问题 10.29　蒽和乙烯的 Diels-Alder 加成反应的产物是什么？

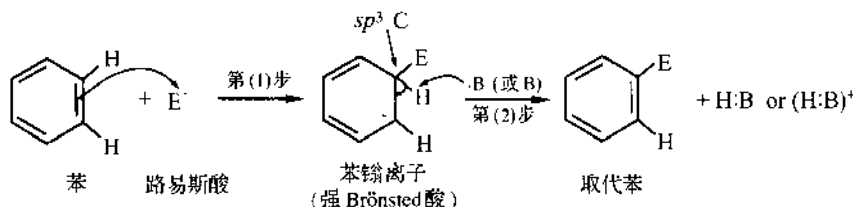
解 ☞　反应在蒽的 C^9 和 C^{10} 位置(最活泼)发生：

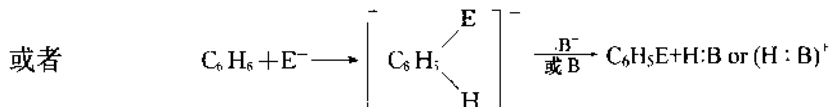


第 11 章　芳香烃取代反应

11.1　亲电试剂(Lewis 酸，E^+ 或 E)进攻的芳烃取代反应

反应机理



或者


第(1)步类似亲电试剂和烯烃的加成反应，不同的是芳烃取代反应形成的碳正离子中间体(苯鎓离子)失去一个阳离子(通常是 H^+ 离子)生成取代产物，而不是与亲核试剂加成生成加成产物。苯鎓离子是**芳鎓离子**的一个特例。芳鎓离子由亲电试剂进攻芳环而形成(见 11.4 节)，它又称为 **σ 络合物**，这是因为它是由 E 和芳环形成 σ 键而形成的。图 11-1 给出了芳烃硝化的典型的反应焓变曲线。

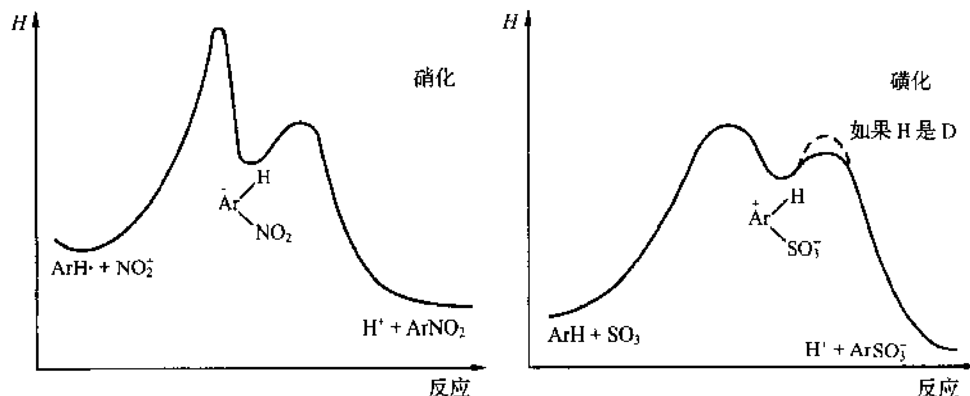
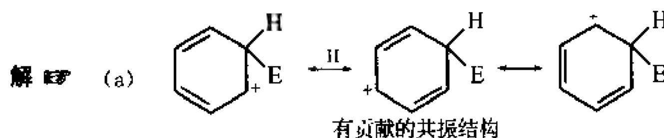


图 11-1

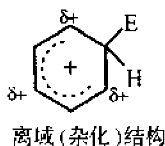
问题 11.1　利用(a)共振理论和(b)电荷离域，解释苯鎓离子的相对稳定性。

解　(a)



注意正电荷(+)位于和 E^- 成键后转变为 sp^3 杂化的 C 原子的邻位和对位。

(b)苯鎓离子也属烯丙型阳离子[见题 8.24(b)]。苯环上剩余的 5 个 sp^2 杂化的 C 原子，它们的 p 轨道相互重叠，形成离域的大 π 键结构，或称 σ 络合物。



δ^+表示该位置带有部分正电荷。

问题 11.2　写出表11-1中所列芳烃亲电取代反应中E^+形成的方程式，并标明B^-或B(可能包括几种碱)。在反应(c)中，亲电试剂是中性分子E。

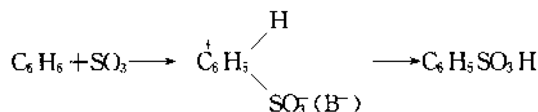
表 11-1

反应	试剂	催化剂	产物	E^+或E
(a)卤化	X_2(X—Cl, Br)	FeX_3(由$Fe+X_2$生成)	ArCl, ArBr	X^+
(b)硝化	HNO_3	H_2SO_4	$ArNO_2$	$^+NO_2$
(c)磺化	H_2SO_4或$H_2S_2O_7$	无	$ArSO_3H$	SO_3
(d)Friedel-Crafts烷基化	RX, $ArCH_2X$ ROH RCH=CH (H H)	$AlCl_3$ HF, H_2SO_4或BF_3 H_3PO_4或HF	Ar—R, Ar—CH_2Ar Ar—R Ar—CHCH$_3$ (—R)	R^+
(e)Friedel-Crafts酰基化	RCOCl	$AlCl_3$	Ar—C(=O)—R	$R\overset{+}{C}=O$

解 ☞ (a) $X_2+FeX_3 \longrightarrow X^+(E^+)+FeX_4^-(B^-)$　（生成$HX+FeX_3$）

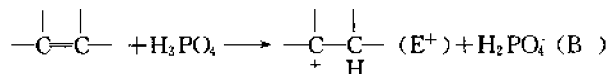
(b) $H_2SO_4+HONO_2 \longrightarrow HSO_4^-(B^-)+H_2\overset{+}{O}NO_2 \longrightarrow H_2O+NO_2^+(E^+)$

(c) $2H_2SO_4 \longrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-(B^-)+SO_3(E)$



(d) $RX+AlX_3 \longrightarrow R^+(E^+)+AlX_4^-(B^-)$　（生成$HAlX_4$）

$ROH+HF \longrightarrow R^+(E^+)+H_2O(B)+F^-(B^-)$



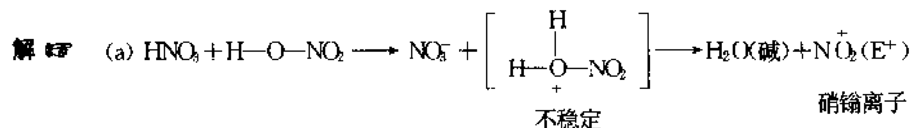
(e) $RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}{\equiv}\ddot{O}: \longleftrightarrow RC{\equiv}\overset{+}{O}:(E^+) + AlCl_4^-(B^-)$

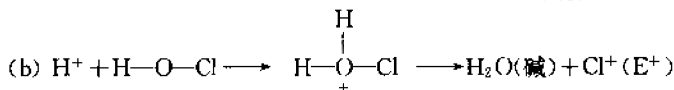
碳氧鎓离子

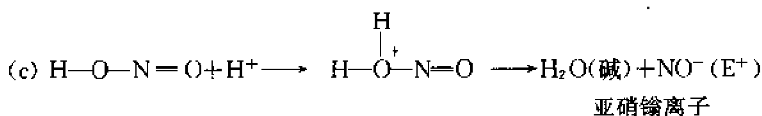
问题 11.3　如何解释不存在一级同位素效应的芳烃亲电取代反应的第一步是速控步骤？

解 ☞ C—H键的断裂速度比C—D键快。这种速率上的差别(即同位素效应)只有当C—H(或C—D)键断裂是发生在速控步骤时才能观察到。如果无同位素效应，如大多数芳烃的亲电取代反应，其C—H键断裂一定发生在快速反应步骤中(即第二步)。因此不涉及C—H键断裂的第一步反应就成为速控步骤。在这一慢步骤中，芳烃失去了芳香性，而在快步骤即第二步中，芳烃又恢复了芳香性。

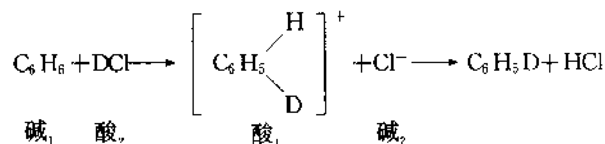
问题 11.4　下列反应中，E^+如何形成？碱是什么？(a)活泼的芳烃用硝酸硝化。(b)以HCl为催化剂，与HOCl发生卤化反应。(c)在强酸性介质中，HONO对活泼芳烃的亚硝化反应(即引入NO基团)。(d)与DCl的氘代反应。

解 ☞ 





(d) D^+，由DCl转移到苯环上，碱是Cl^-



问题 11.5　因为芳香族化合物亲电取代反应的第一步和烯烃的加成反应完全相同，试解释(a)为什么芳香族化合物的取代反应较烯烃的加成反应慢？(b) 为什么芳香族化合物的取代反应需要催化剂？(c)为什么中间体碳正离子是脱去一个质子而不是加成一个亲核基团？

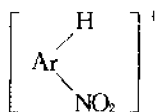
解 ☞　(a) 苯鎓离子中间体不如苯稳定，因此它的生成焓($\Delta H^{\ddagger}$)很高，反应较慢，失去芳香性比失去 π 键要困难的多。

(b) 常用的催化剂是酸，它可使反应试剂极化，亲电能力更强。

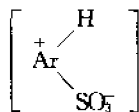
(c) 中间体碳正离子发生加成反应是一个吸热反应，生成不稳定的环己二烯。相反，失去一个质子，则转变为稳定的芳环结构。

问题 11.6　磺化反应同硝化和氯代反应的相似之处在于都是亲电取代反应，不同之处在于磺化反应是可逆的，具有中等的一级动力学同位素效应。用焓变-反应进程图加以说明。

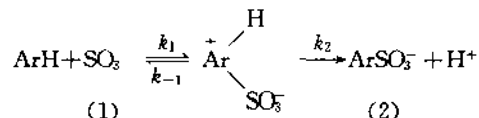
解 ☞　在硝化(及其他不可逆的亲电取代)反应中，过渡态(TS)失去 H^+ 的焓变 $\Delta H^{\ddagger}$ 较失去 NO_2^+ 的焓变要小得多。



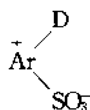
在磺化反应中，过渡态失去 SO_3 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 比失去 H^+ 时稍高一点。



用速率常数来说，k_2 几乎等于 k_{-1}(对于硝化反应，$k_2 \gg k_{-1}$)。



因此，在磺化反应中过渡态向两个方向反应的概率是几乎等同的，所以说磺化反应是可逆的。此外，由于第二步反应速率影响整个反应速率，D 取代 H 降低了反应速率是因为，从



失去 D^+ 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 比从质子化中间体失去 H^+ 的 $\Delta H^{\ddagger}$ 高。因此，磺化反应具有中等的一级同位素效应(见图 11-1)。

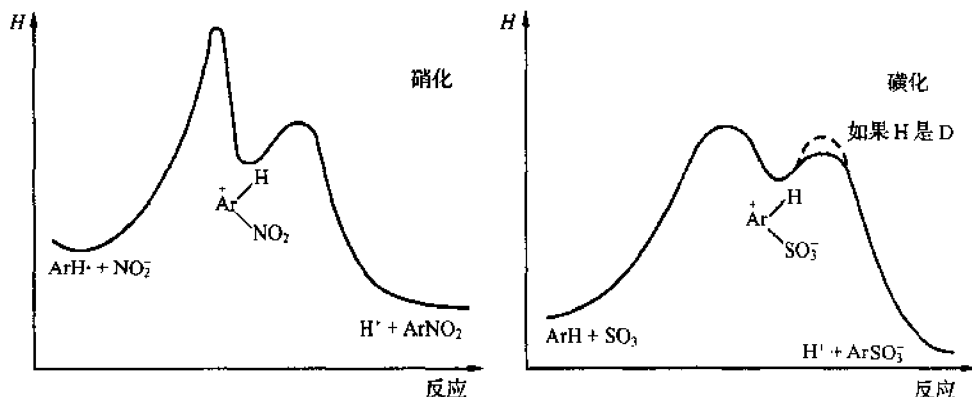
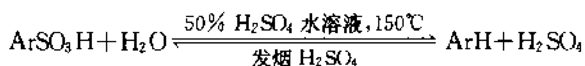


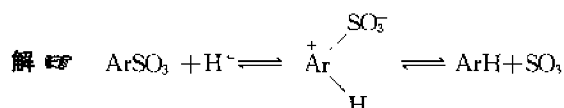
图 11-1

在芳香族的亲电进攻中，除 H^+ 外的其他基团也可以被取代。酸催化的磺化反应的逆反应(脱磺化)就是一个这样的例子；这里就像 SO_3 取代 H^+ 一样，H^+ 取代了 SO_3H。



$$ArSO_3H + H_2O \underset{\text{发烟 } H_2SO_4}{\overset{50\%\ H_2SO_4\text{ 水溶液，}150^\circ C}{\rightleftharpoons}} ArH + H_2SO_4$$

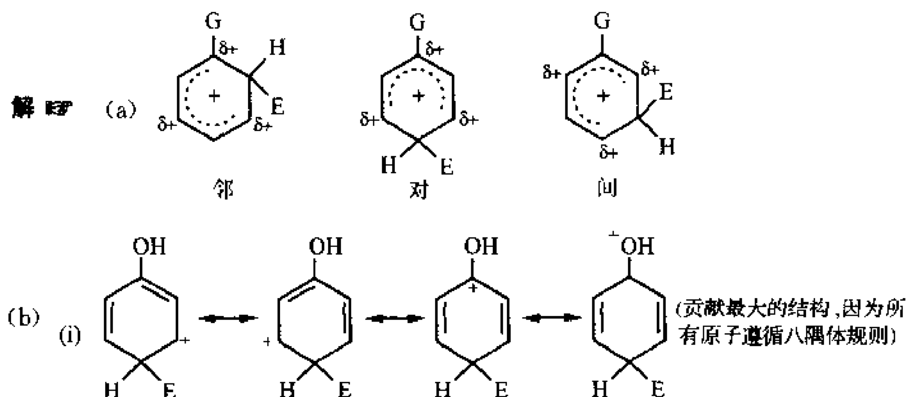
问题 11.7 利用微观可逆原理(问题 6.21)写出脱磺化反应的反应机理。

解 

取代基的定位效应和活化作用

一取代苯环上(C_6H_5G)的 5 个 H 原子反应活性不等。在 C_6H_5G 中引入基团 E,很难得到符合统计规律分布的二取代苯,即 40%邻位、40%间位和 20%对位。苯环上的取代基决定(a)E 的定位(间位或邻对位的混合物)和(b)发生取代的反应活性。

问题 11.8 (a)写出 $C_6H_5G+E^+$ 从基态发生亲电取代反应生成的 3 种苯鎓离子的离域结构(参见问题 11.1);(b)写出 G 为 OH 时的苯鎓离子的共振结构式;(c)哪种离子中 G 所连的 C 原子带有部分正电荷?(d)如果这一反应的产物由速控步骤决定(8.5 节),如何利用 **Hammond 规则**预测邻对位产物(即邻、对位的混合物)对间位产物的相对收率?(e)从电子效应来说,哪种基团 G 是(i)邻对位定位基,(ii)间位定位基?(f)按结构和电子效应给取代基分类。

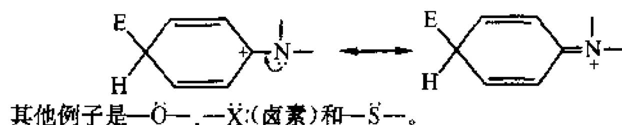
解 

(c) 邻位和对位。这就是为什么 G 要么是邻对位定位基,要么是间位定位基的原因。

(d) 由于动力学控制,具有最低焓值的过渡态对应的中间体的生成量最大。由于这一步是吸热反应,Hammond 规则认为中间体和 TS 相似。我们可以估计中间体(*op* vs *m*)的相对能量,从而预测,具有最低焓值的中间体其 $\Delta H^{\ddagger}$ 最低,该中间体的生成量也最大。

(e) (i)给电子基团 G 与带正电荷的 C(邻对位取代)直接相连时,将有利于中间体的稳定。所以这种取代基就是邻对位定位基。(ii)吸电子取代基 G 与带正电荷的 C 直接相连时,会使中间体更不稳定。当发生间位取代时,这种去稳定化作用相对较弱。因此吸电子基团为间位定位基。

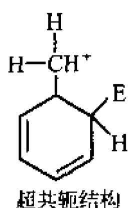
(f) **给电子基团**(邻对位定位基):(i)含有未成键孤对电子的原子与芳环成键,形成离域的大 π 键。



其他例子是—Ö—,—X:(卤素)和—S—。

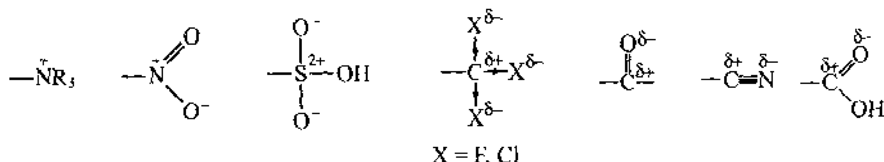
(ii)含有 π 电子的基团,例如

(iii)不含有未成键电子对,可通过诱导效应或超共轭效应(缺少键的共振)产生给电子效应的基团,如烷基。



超共轭结构

吸电子基团(间位定位基):和芳环相连的原子不含有未成键电子对,且带有部分正电荷的基团,例如:

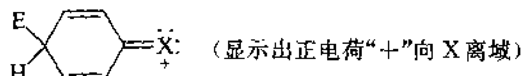


问题 11.9 解释:(a)所有间位定位基全是钝化基团;(b)大多数邻对位定位基使得苯环比苯更活泼,它们是活化基团;(c)卤素例外,是邻对位定位基,但属钝化基团。

解 (a)所有的间位定位基都具有吸电子作用,而且削弱了过渡态前期形成的苯鎓离子的稳定性,因此和苯的反应速率相比,它们减小了反应速率。

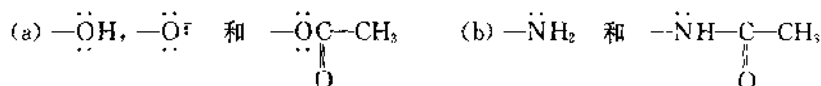
(b)总的来说,大多数邻对位定位基是供电子的,它们可使过渡态前期形成的苯鎓离子的稳定性增加,因此和苯的反应速率相比,它们加快了反应速率。例如,—OH 通过扩展的 p 轨道重叠(共振)而引起的给电子能力远远超过了其诱导效应所引起的吸电子能力。

(c) 卤素不同于 OH 基,其吸电子诱导效应占主导地位,因此卤素属钝化基团。形成邻、对和间位苯鎓阳离子的 $\Delta H^{\ddagger}$ 都高于苯分子形成阳离子的 $\Delta H^{\ddagger}$。然而,卤素通过超共轭作用又可使电子云密度增大,从而降低生成邻位和对位中间体的 $\Delta H^{\ddagger}$,但不降低生成间位阳离子的 $\Delta H^{\ddagger}$,因此,卤素是邻对位定位基,但属钝化基团。



(显示出正电荷"+"向 X 离域)

问题 11.10 比较下列邻对位定位基活化效应的强弱,并解释之。



解 (a)活性顺序为:$—O^- > —OH > —OCOCH_3$。$—O^-$ 带有负电荷,它是最强的供电子基,它可形成非常稳定的电中性中间体。

在$—OCOCH_3$ 基团中,羰基($\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$)碳原子带有正电荷,减小了 $—\ddot{O}—$ 的电子云密度,从而降低了$—\ddot{O}—$在形成苯鎓离子时的供电子能力。

(b)活性顺序为$—NH_2 > —NHCOCH_3$。理由同上。

表 11-2 扩展了问题 11.10 的结果。

表 11-2

op-定位基		*m*-定位基
致活	弱致钝	致钝
增强↑ $—\ddot{O}:^-$ $—\ddot{O}H$ $—\ddot{N}H_2$ $—\ddot{N}R_2$ $—\ddot{O}R$ $—\ddot{N}HC(=O)R$ $—R$ $C_6H_5—$ $—C{=}C—$	$—\ddot{F}:$ $—\ddot{Cl}:$ $—\ddot{Br}:$ $—\ddot{I}:$ $—\ddot{N}{=}\ddot{O}:$	$—NR_3^+$ $—NO_2$ $—CF_3$ $—CCl_3$ $—CN$ $—SO_3H$ $—C(=O)OH$ $—C(=O)OR$ $—C(=O)H$ $—C(=O)R$ 增强↑

问题 11.11 (a)画出发生第一步亲电进攻苯、甲苯(间位和对位)和硝基苯(间位和对位)的焓变-反应进程图。假定所有基态能量相等;(b)氯苯 C_6H_5Cl 发生对位和间位取代的焓变曲线应位于图中何处?

解 ☞　(a) 因为甲基是活性基团，由 $PhCH_3$ 生成的中间体和过渡态的焓应低于苯生成的中间体和过渡态，对位中间体的焓低于间位中间体的焓。由 $PhNO_2$ 生成的中间体和过渡态的焓应高于苯生成的中间体和过渡态，间位中间体的焓低于对位中间体的焓。见图 11-2。

(b)由氯苯生成的对位和间位中间体的焓变曲线位于苯和对硝基苯之间，而且对位中间体的曲线低于间位中间体的曲线。

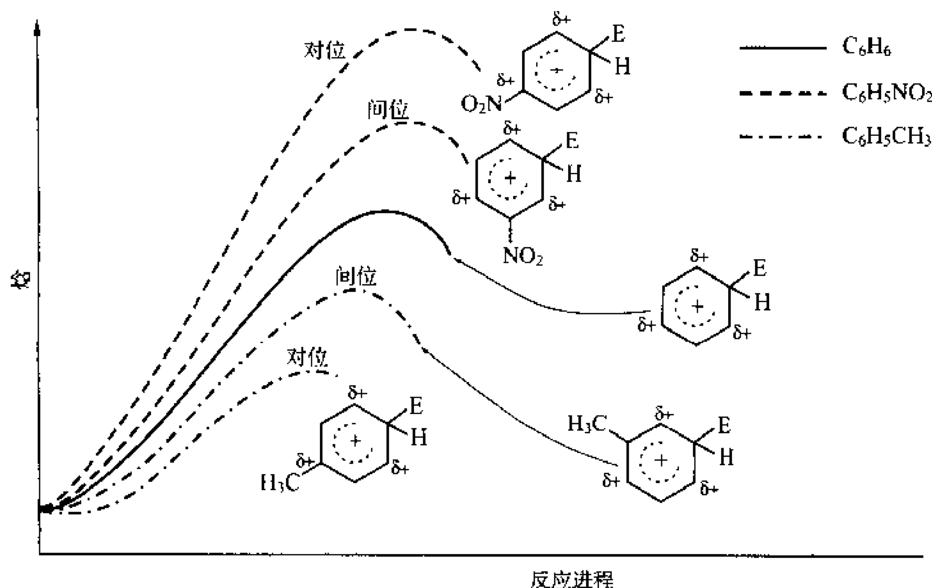


图 11-2

问题 11.12　(a)利用反应性-选择性规律(4.4 节)解释甲苯在下列条件下间位取代产物的收率：Br_2 在 CH_3COOH 中，0.5%；HNO_3 在 CH_3COOH 中，3.5%；CH_3CH_2Br 在 $GaBr_3$ 中，21%。(b)用动力学和热力学控制原理解释甲苯磺化反应中，温度对异构体分布的影响：0℃，邻位产物 43% 和对位产物 53%；100℃时，邻位产物 13%和对位产物 79%。

解 ☞　(a)亲电反应活性越大，选择性越小，得到的间位产物越多。反应活性顺序为

$$CH_3CH_2^+ > NO_2^+ > Br_2(Br^+)$$

(b) 磺化反应是为数不多的几个可逆亲电取代反应之一，因此产物受动力学和热力学的影响。在 100℃时，以热力学控制产品为主，主要是对位异构体。在 0℃时受动力学控制，邻位异构体一定程度上占优势。

问题 11.13　解释为什么在 PhBr 的 Friedel-Crafts 烷基化反应中，用 $PhNO_2$ 作溶剂而不用 C_6H_6？

解 ☞　因为 C_6H_6 比 PhBr 反应性更强，更容易发生烷基化，$-NO_2$ 是一个很强的钝化基团，因此 $PhNO_2$ 不发生 Friedel-Crafts 烷基化或酰基化反应。

问题 11.14　解释下列化合物发生间位取代反应的百分率：(a)$C_6H_5CH_3$ (4.4%)，$C_6H_5CH_2Cl$ (15.5%)，$C_6H_5CHCl_2$ (33.8%)，$C_6H_5CCl_3$ (64.6%)；(b) $C_6H_5N^+(CH_3)_3$ (100%)，$C_6H_5CH_2N^+(CH_3)_3$ (88%)，$C_6H_5(CH_2)_2N^+(CH_3)_3$ (19%)。

解 ☞　(a) 甲苯中甲基的 H 原子被 Cl 原子取代，使得甲基由供电子基团($\leftarrow CH_3$)逐渐转变为吸电子基团($\rightarrow CCl_3$)，因而间位定位效应增强。

(b) $^+NMe_3$ 具有强的吸电子诱导效应，是一个间位定位基。当在 N^+ 原子和芳环之间插入 CH_2，其诱导效应将迅速降低，同时间位定位效应也减弱，当插入两个 CH_2 时，和芳环直接成键的 CH_2 的供电子效应占优势，所以邻对位产物为主要产物。

问题 11.15　预测和解释(a)苯酚(PhOH)；(b)PhH 和(c)苯磺酸与 D_2SO_4 在 D_2O 中的反应。

解 ☞　(a)D^+为亲电试剂，D_2SO_4与PhOH反应生成2,4,6-三氘代苯酚，由于—OH的活化作用，反应很快。苯酚的间位被钝化。(b)反应很慢，生成六氘代苯。(c)苯磺酸不反应，因为—SO_3H是强的钝化基团。

二取代苯的定位规则

1. 如果两个基团的定位作用一致，可从任一基团的定位作用得出二取代苯的定位作用。

2. 如果邻对位定位基和间位定位基的定位作用不一致，二取代苯的定位作用由邻对位定位基决定(新引入的基团将主要占据间位定位基的邻位)。

3. 当强的活性基团与弱的活性基团相互竞争时，由强的活性基团决定定位。

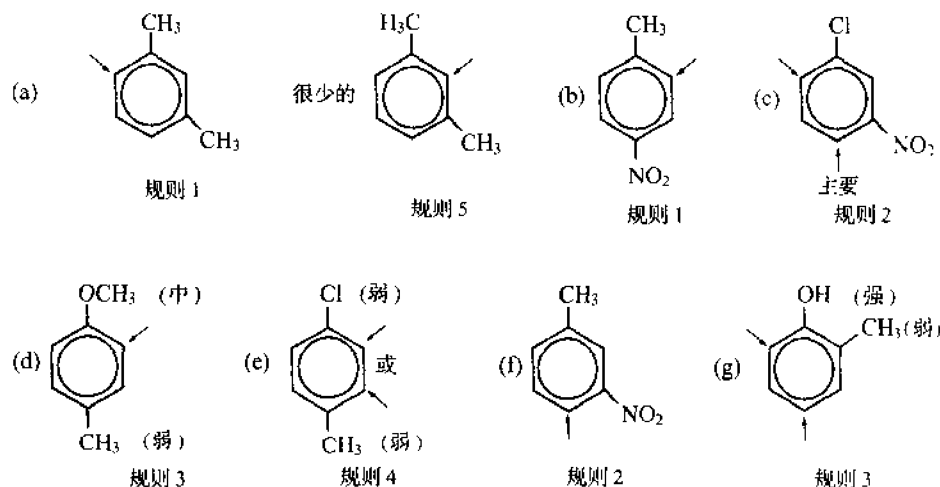
4. 当两个弱的活性基团或钝化基团，或者两个强的活性基团或钝化基团相互竞争时，得到两种异构体的量都很大，谁也不占优势。

5. 由于空间位阻，取代很少发生在处于间位的两取代基之间的位置。

6. 取代很少发生在体积较大的邻对位定位基(如t-丁基)的邻位。

问题 11.16　用箭头标出下列化合物最可能发生的亲电取代反应的位置，并写出你作出预测所采用的上述规则的序号：(a)间二甲苯；(b)对硝基甲苯；(c)间氯硝基苯；(d)对甲氧基甲苯；(e)对氯甲苯；(f)间硝基甲苯；(g)邻甲基苯酚(邻甲酚)。

解 ☞



萘的亲电取代反应

1. 萘的亲电取代反应优先发生在α位。

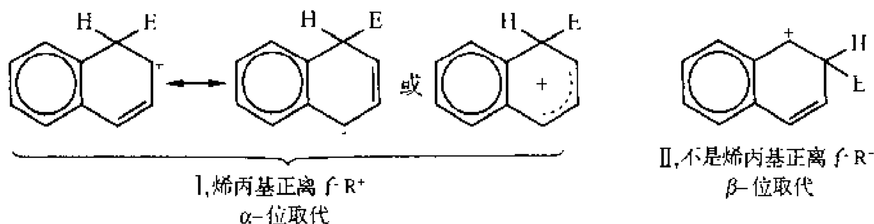
2. 发生β-取代的实例：(a)高温下发生磺化反应(低温下发生α-取代)；(b)在$C_6H_5NO_2$中用RCOCl和$AlCl_3$进行酰化(在CS_2或CH_2ClCH_2Cl中发生α-取代)。

3. 带有活性基团的萘的取代反应发生在：(a)α-位取代基的对位；(b)如果对位被占据，则发生在α-位取代基的邻位；(c)如果活化基团占据β-位，则发生在相邻的α-位。

4. 钝化基团(吸电子基团)导致亲电效应发生在另一个环上，通常在α-位。

问题 11.17　说明(a)萘在硝化和卤化时只能得到α-位异构体；(b)磺化时在80℃生成α-萘磺酸，而在160℃时生成β-萘磺酸。

解 ☞　(a)萘的亲电取代反应机理与苯相同。在α-位进攻的$\Delta H^‡$较低，因为中间体Ⅰ，即烯丙基正离子R^+带有一个完整的苯环，它比进攻β-位形成的中间体Ⅱ更稳定。在中间体Ⅱ中，正电荷(＋)和剩余的双键不相连，正电荷和双键之间不能发生直接的离域作用，因此不影响稳定的苯环。在Ⅰ和Ⅱ中保留的芳环对于稳定正电荷的贡献是相同的。因为Ⅰ比Ⅱ更稳定，所以以α-位取代为主。



(b)α-萘磺酸是动力学控制产物[见(a)],然而磺化是可逆反应,在160℃就生成热力学控制产物β-萘磺酸。

问题 11.18　命名下列亲电取代反应的产物。并解释其定位。

(a) 1-甲基萘+Br_2,Fe　　(b)2-乙基萘+Cl_2,Fe

(c) 2-乙基萘+C_2H_5COCl+$AlCl_3$　　(d)1-甲基萘+CH_3COCl,$AlCl_3$(CS_2)

(e) 2-甲氧基萘+HNO_3+H_2SO_4　　(f)2-硝基萘+Br_2,Fe

解☞　(a) 1-甲基-4-溴萘,Br取代被活化芳环的α-位

(b) 1-氯-2-乙基萘,C^1位(邻位和α位)被乙基活化。C^1也是α-位,但它是乙基的间位。

(c) 1-(2-乙基萘基)乙基酮,理由同(b)

(d) 4-(1-甲基萘基)甲基酮,理由同(a)

(e) 1-硝基-2-甲氧基萘,理由同(b)

(f) 1-溴-6-硝基萘和1-溴-7-硝基萘,NO_2使其所连芳环发生钝化,因此溴化发生在另一芳环的α-位。更多的发生在C^5位,是由于该位没有离域的部分正电荷δ^+。

11.2　亲电取代反应在苯衍生物合成中的应用

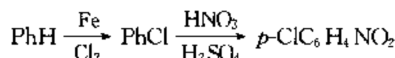
引入基团的顺序

合成苯衍生物的关键是引入取代基的顺序,它取决于取代基的定位作用及芳环和新引入取代基的活性。

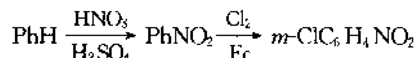
问题 11.19　由 C_6H_6(PhH)或 $PhCH_3$ 合成:(a) p-$ClC_6H_4NO_2$,(b) m-$ClC_6H_4NO_2$,(c)p-$O_2NC_6H_4COOH$,(d)m-$O_2NC_6H_4COOH$。

解☞　在合成二取代苯时,第一取代基将决定第二取代基的位置,因此为得到期望的异构体,必须仔细确定取代基的引入顺序。

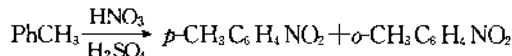
(a) 由于两个取代基处于对位,所以必须先引入邻对位定位基 Cl



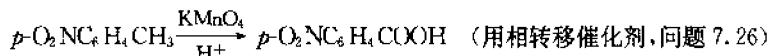
(b) 由于两个取代处于间位,因此先引入间位定位基 NO_2



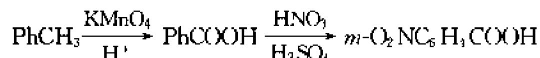
(c) COOH 由 CH_3 氧化而来,由于 p-$NO_2C_6H_4COOH$ 分子中含有两个间位定位基,因此硝基应在 CH_3 被氧化之前引入,



对位异构体通常很容易从邻对位异构体的混合物中分离出来:



(d) 两个取代基处于间位,因此硝基在 CH_3 基转化为 COOH 后引入



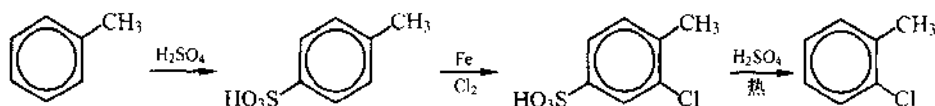
保护基团的应用

在大多数情况下,如果带有邻对位取代基的苯衍生物发生亲电取代反应,主要得到对位异

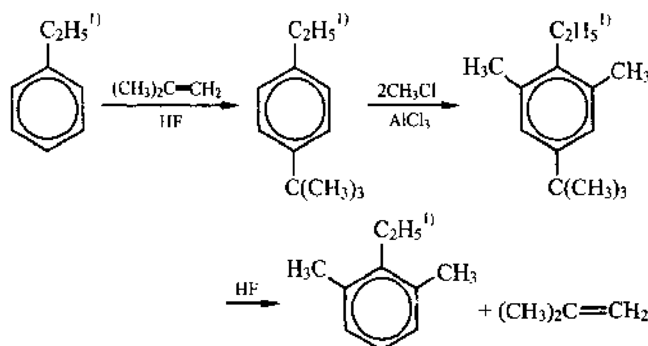
构体，如何高收率得到邻位异构体呢？答案是首先在对位引入一个易脱去的保护基团，然后发生邻位取代，最后再脱去保护基团。$—SO_3H$ 和$—C(CH_3)_3$ 是两个较好的保护基团。

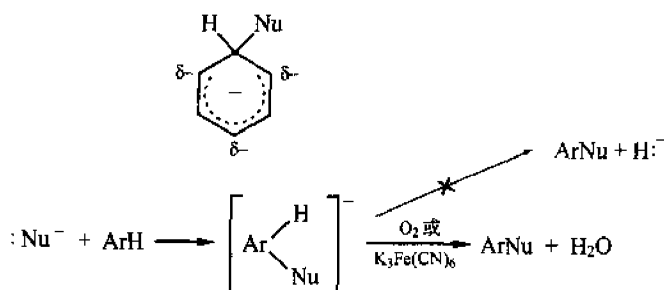
问题 11.20　给出合成(a)o-氯甲苯和(b)1,3-二甲基-2-乙基的反应步骤。

解 (a) 在这一合成过程中，$—SO_3H$ 是保护基团，在第二步中，邻对位定位基 CH_3 和间位定位基 $-SO_3H$ 相互加强。



(b) 在这一合成过程中 $-C(CH_3)_3$ 是一保护基团，在第二步中，尽管 C_2H_5 和 $C(CH_3)_3$ 是相互竞争的邻对位定位基，但后者的位阻效应阻碍了其邻位受进攻。





在和 HF 的反应中，亲电试剂 H^- 取代了 $C(CH_3)_3^+$，后者生成 $(CH_3)_2C═CH_2$。

11.3　芳香族亲核取代反应

加成-消除反应

芳香族化合物的 H 很少发生亲核取代。除在邻对位带有部分负电荷，芳香族化合物发生亲核取代反应中生成的苯负离子中间体和其亲电取代反应生成的苯鎓离子相似。

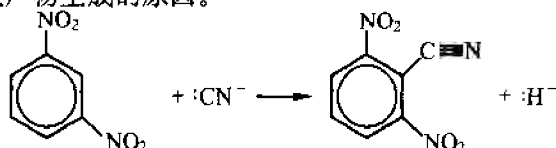
$$:Nu^- + ArH \longrightarrow \left[Ar\begin{matrix}H\\Nu\end{matrix}\right]^- \xrightarrow[K_3Fe(CN)_6]{O_2\text{或}} ArNu + H_2O$$

（不生成 $ArNu + H:^-$）

氧化剂如 O_2 和 $K_3Fe(CN)_6$，通过氧化反应脱去 H^-，生成水而促进第二步进行。这一步可能是速控步骤。H^- 是强碱，而且是很难离去的基团。

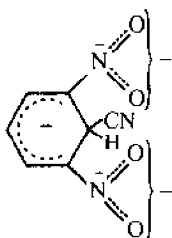
邻对位连接有吸电子基团时，削弱了苯负离子中间体邻对位的部分负电荷，大大增加其稳定性。这种钝化芳环发生亲电进攻的基团（如 NO_2、CN 和卤素），将有利于亲核进攻。这类基团对于芳香族化合物的亲核取代反应是邻对位定位基。

问题 11.21　说明反应产物生成的原因。



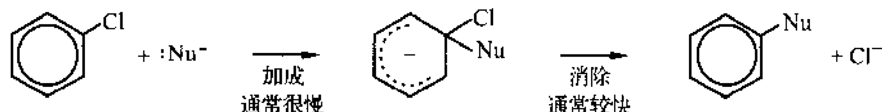
1) 原书此处误为$-CH_3$。

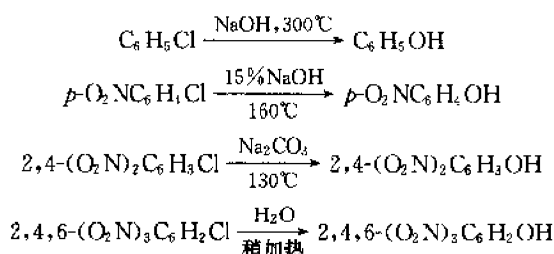
解 ☞ CN^- 是亲核试剂。NO_2 通过将电荷向 O 原子转移，降低了芳环的电子云密度，使其邻对位更有利于发生亲核取代反应。



当没有空间位阻时，邻位的反应更强。CN^- 是一个很小的亲核试剂，它插入到两个硝基之间，不受空间位阻影响。

好的离去基团如卤离子(X^-)比 H^- 更容易被亲核试剂从苯环上取代。处于邻对位的吸电子基团，例如 NO_2 和 CN，有助于芳香族卤代物的卤原子 X 发生亲核取代。这种位于邻位和对位的取代基越多，亲核取代反应越快，反应所需条件也越缓和。





$$C_6H_5Cl \xrightarrow{NaOH,300℃} C_6H_5OH$$

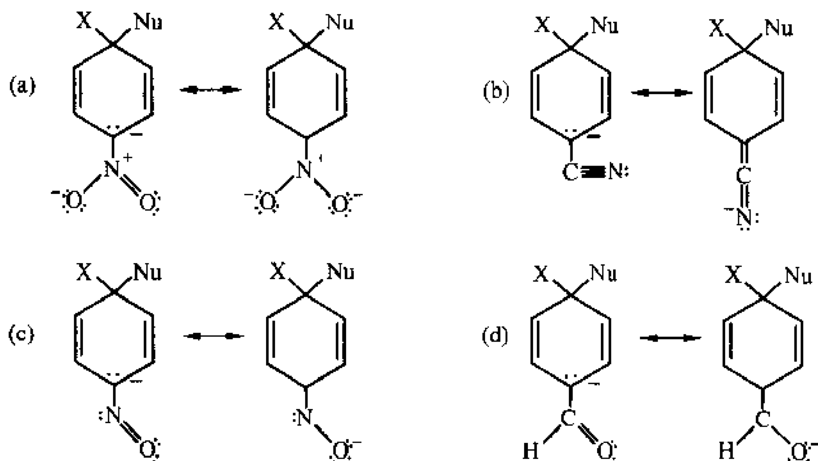
$$p\text{-}O_2NC_6H_4Cl \xrightarrow[160℃]{15\%NaOH} p\text{-}O_2NC_6H_4OH$$

$$2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3Cl \xrightarrow[130℃]{Na_2CO_3} 2,4\text{-}(O_2N)_2C_6H_3OH$$

$$2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2Cl \xrightarrow[稍加热]{H_2O} 2,4,6\text{-}(O_2N)_3C_6H_2OH$$

问题 11.22 写出连有下列基团的芳烃的对位发生亲核取代反应时生成的中间体负离子的共振结构式，以说明电荷发生离域，加成-消除反应被活化的理由：(a)—NO_2，(b)—CN，(c)—N═O，(d)CH═O。

解 ☞ 只有对位 C 原子带有负电荷的共振结构式，可以使芳环碳原子的负电荷离域到对位取代基。



问题 11.23 比较芳香族化合物发生亲电取代和亲核取代时的加成-消除过程与脂肪族化合物的 S_N2 反应在下面两个方面的区别：(a)反应步数和过渡态；(b)中间体性质。

解 ☞ (a) 芳香族化合物的亲核和亲电取代反应是两步反应，第一步慢，为速控步骤，第二步快。脂肪族化合物的 S_N2 反应为一步反应。芳香族化合物的取代反应有 2 个过渡态，而脂肪族化合物的取代反应只有一个过渡态。

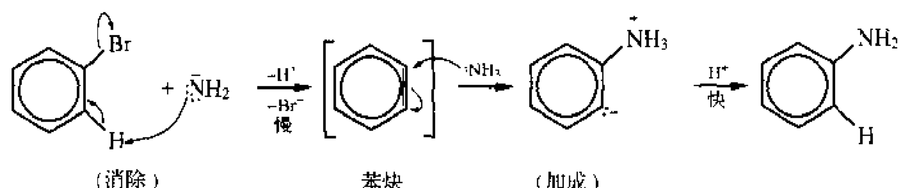
(b) S_N2 反应没有中间体，在芳香族化合物的亲电取代反应中，中间体是碳正离子，而在亲核取代反应中的中间体是碳负离子。

问题 11.24　为什么芳香族化合物的亲核取代反应不存在经典的 S_N1 和 S_N2 机理？

解 ☞　由于苯环离域大 π 键的电子云密度很高，很难发生背面进攻的 S_N2 反应。另外受到进攻的 C 原子不可能发生反转。不存在 S_N1 机理是因为 $C_6H_5^+$ 中间体中，正电荷所在 C 原子为 *sp* 杂化，其能量很高，环张力很大。

消除-加成反应

在强碱的作用下，例如氨负离子 NH_2^-，不活泼的芳香族卤代物可通过消除-加成机理发生取代反应。

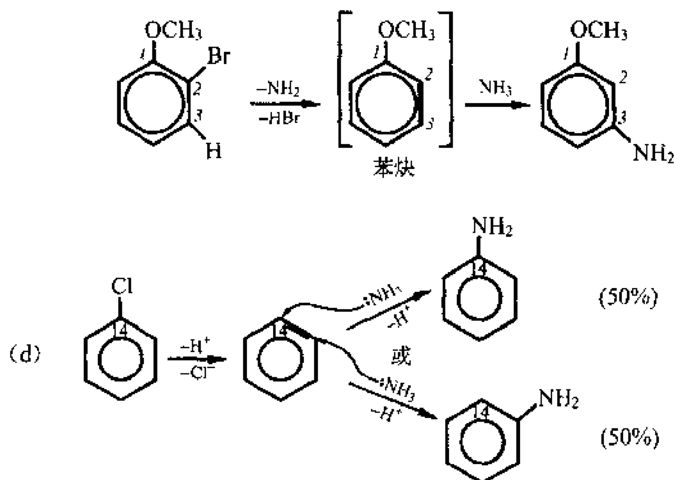


问题 11.25　下列现象是如何支持苯炔机理的？(a) 无邻位氢原子的化合物不发生反应，如 2,6-二甲氯苯；(b) 2,6-二氘代溴苯比溴苯反应慢；(c) 邻溴苯甲醚与 $NaNH_2/NH_3$ 反应生成间甲氧基苯胺；(d) Cl 原子全部和 C^{14} 相连的氯苯反应得到 50% NH_2 和 C^{14} 相连的苯胺及 50% NH_2 和邻位 C 相连的苯胺。

解 ☞　(a) Cl 的邻位无 H 原子，邻位消除不能发生。

(b) 这种初级同位素效应(问题 7.28)表明与 H 原子相连的键的断裂是速控步骤，这和苯炔机理中第一步为速控步骤相一致。

(c) NH_2^- 可不进攻和 Br 相连的 C 原子，而和 C^3 加成。



问题 11.26　解释 *p*-溴甲苯在 300℃下和 NaOH 反应生成 *m*-和 *p*-甲酚，而 *m*-溴甲苯则生成三种甲酚异构体。

解 ☞　*p*-溴甲苯生成苯炔中间体，在 C^3 和 C^4 之间形成三键，这两个 C 原子都可能独立地受到 OH^- 进攻，生成 *m*-和 *p*-甲酚。而 *m*-溴甲酚可生成两个苯炔异构体，一个是 C^2 和 C^3 形成三键，另一个是 C^3 和 C^4 形成三键。因此这种混合苯炔与 OH^- 的反应发生在 3 个 C 原子上，从而得到 3 种异构体甲酚。

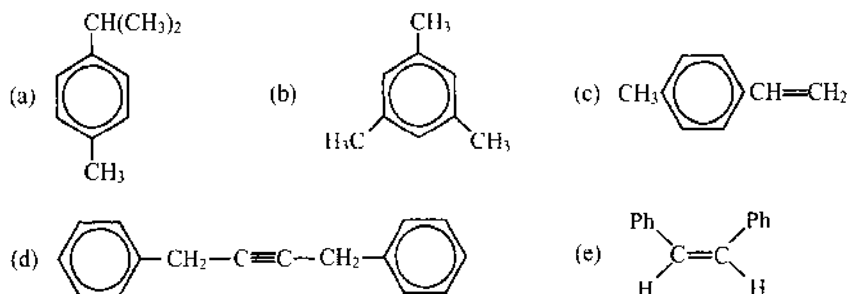
11.4　芳香烃

命名和性质

带有饱和或不饱和的含碳侧链的苯衍生物称为芳烃。例如：异丙苯 $C_6H_5CH(CH_3)_2$，苯

乙烯 $C_6H_5CH=CH_2$。

问题 11.27　写出下列化合物的系统命名和可能存在的俗名。



(d)

(e)

解 ☞　(a)p-异丙基甲苯(p-异丙苯),(b)1,3,5-三甲基苯(均三甲苯),(c)p-甲基苯乙烯,(d)1,4-二苯基-2-丁炔(二苄基乙炔),(e)(Z)-1,2-二苯基乙烯(顺-均二苯代乙烯)。

问题 11.28　按照熔点降低的顺序给四甲苯的异构体排序:连四甲苯(1,2,3,4-四甲基苯)和杜烯(1,2,4,5-四甲基苯),并和熔点表中的数据对照。

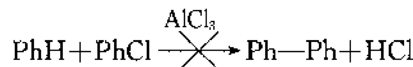
解 ☞　异构体越对称,晶格中分子堆积越紧密,熔点越高。对称性降低的顺序:杜烯>连四甲苯,对应它们各自的熔点,+80℃>−6.5℃。

合成

采用 Friedel-Crafts 烷基化和酰化,然后还原 C=O 基团是合成芳烃最常用的方法。也可以利用偶合反应合成芳烃。

$$Ar_2CuLi+\underset{1°}{RX}\longrightarrow ArR \quad 或 \quad R_2CuLi+ArX\longrightarrow ArR$$

问题 11.29　解释下列 Friedel-Crafts 烷基化反应中出现的现象:(a) 利用 RX 和 AlX_3 使苯发生单烷基化时,苯要过量;(b) PhOH 和 $PhNH_2$ 的烷基化反应得率很低;(c) Ph—Ph不能由下列反应制备



$$PhH+PhCl \xrightarrow{AlCl_3} \!\!\!\!\!\!\!\times\;\; Ph—Ph+HCl$$

(d) 在 0℃,$PhH+3CH_3Cl\xrightarrow{AlCl_3}$ 1,2,4-三甲基苯

但在 100℃,得到 1,3,5-三甲苯(均三甲苯);

(e) 反应 $PhH+CH_3CH_2CH_2Cl\xrightarrow{AlCl_3}PhCH_2CH_2CH_3+HCl$ 的得率很低,而 $PhH+CH_3CHClCH_3\xrightarrow{AlCl_3}PhCH(CH_3)_2+HCl$ 得率很高。

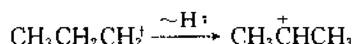
解 ☞　(a)一烷基化产物 C_6H_5R 比 C_6H_6 更活泼,因为 R 是活化基团,C_6H_5R 将进一步反应生成 $C_6H_4R_2$ 和一些 $C_6H_3R_3$,为防止多烷基化反应,需加入过量 C_6H_6,以增加 C_6H_6 和 R^+ 的碰撞机会,而减少 R^+ 和 C_6H_5R 的碰撞机会。

(b)OH 和 NH_2 发生反应,同时降低催化剂活性。

(c)$PhCl+AlCl_3$ ⟶(×) $Ph^+ + AlCl_4^-$,Ph^+ 的焓很高,不能生成。

(d)烷基化反应是可逆的,因此,0℃时得到动力学控制产物,而在 100℃时得到热力学控制产物。

(e)R^+ 中间体,尤其是伯碳正离子 RCH_2^+ 可发生重排。由 $CH_3CH_2CH_2Cl$ 我们可得到

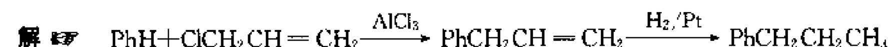


$$CH_3CH_2CH_2^+ \xrightarrow{\sim H^-} CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$

所得主产物为 $PhCH(CH_3)_2$。

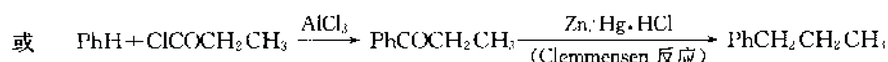
问题 11.30　由 PhH 和任意开链化合物制备 $PhCH_2CH_2CH_3$。

解 ☞



$$PhH+ClCH_2CH=CH_2\xrightarrow{AlCl_3}PhCH_2CH=CH_2\xrightarrow{H_2/Pt}PhCH_2CH_2CH_3$$

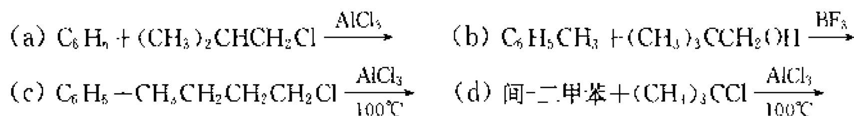
或



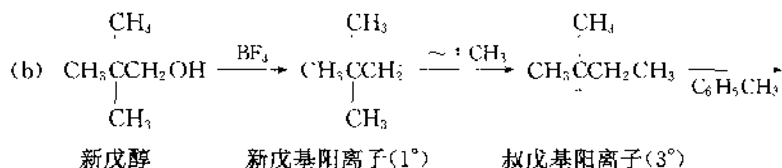
$$PhH+ClCOCH_2CH_3\xrightarrow{AlCl_3}PhCOCH_2CH_3\xrightarrow[\text{(Clemmensen 反应)}]{Zn/Hg, HCl}PhCH_2CH_2CH_3$$

不能用$CH_3CH_2CH_2Cl$，因为中间体$CH_3CH_2CH_2^+$发生重排，得到更稳定的$(CH_3)_2CH^+$，最后主要产物为$PhCH(CH_3)_2$。后一种方法可用来合成$PhCH_2R$。

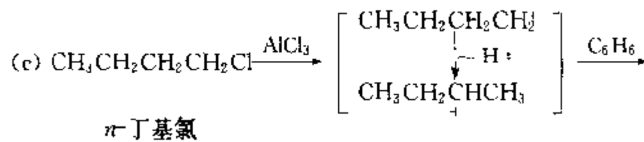
问题 11.31 写出结构式及主要烷基化产物的名称。

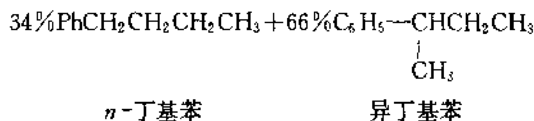


解☞

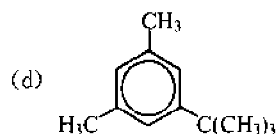


p-叔戊基甲苯





n-丁基苯　　　　异丁基苯



热力学控制产物，它的空间张力较小，比*t*-丁基位于甲基邻位的动力学控制产物更稳定。

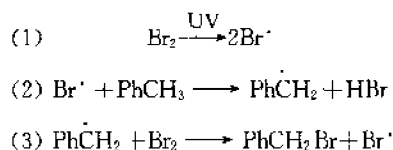
苄型(PhCH)H和C的化学及其反应性

苄位化学和烯丙位非常相似，在这个位置形成的碳正离子、自由基、碳负离子等中间体都很稳定，这是由于电荷和相邻的π键系统发生离域的结果，对于苄位π键系统就是苯环。

芳烃化学的另一个特点是不饱和芳烃的双键若与苯环共轭，则其稳定性增强，这与共轭双烯和多烯稳定性提高的性质相似。

问题 11.32 $PhCH_3$与Br_2和Fe反应得到3个一溴代产物的混合物，用Br_2在光作用下反应，产物只有一种，但不同于前3种异构体即为第4种一溴代异构体。这4种异构体是什么？并解释光催化产物生成的原因。

解☞ 用Fe催化时，产物为*o*-、*p*-和少量*m*-$BrC_6H_4CH_3$，在光催化下，产物为苄基溴$PhCH_2Br$，同烯丙基卤化(6.5节)相似，后者为自由基取代反应。



(1) $Br_2 \xrightarrow{UV} 2Br\cdot$

(2) $Br\cdot + PhCH_3 \longrightarrow Ph\dot{C}H_2 + HBr$

(3) $Ph\dot{C}H_2 + Br_2 \longrightarrow PhCH_2Br + Br\cdot$

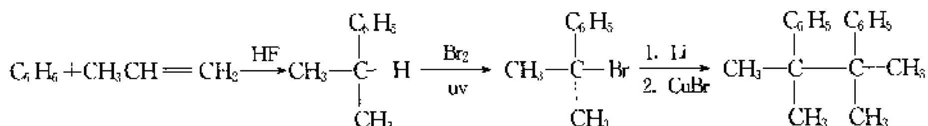
第(2)和(3)步是链增长阶段。

问题 11.33 $PhCH_3$ 和 p-二甲苯哪个更容易发生自由基卤化？并解释之。

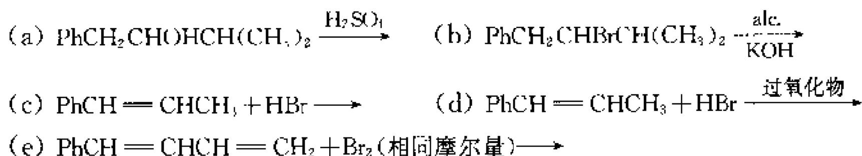
解 p-二甲苯的反应活性取决于苄基自由基的形成速率。像甲基这样的供电子基团将使过渡态更稳定，在另一个甲基上生成苄基自由基时，可使活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 降低，反应速度加快。

问题 11.34 由苯、丙烯和必须的无机试剂合成 2,3-二甲基-2,3-二苯基丁烷。

解 这一烃类化合物完全对称，可能由 2-溴-2-苯丙烷通过自偶合反应而得到。



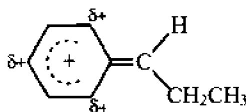
问题 11.35 写出下列反应的所有可能产物，并在主产物名下画线。



解 (a) $PhCH_2CH=C(CH_3)_2$ + <u>$PhCH=CHCH(CH_3)_2$</u>。主产物虽然是二取代烯，但由于其分子中的 C=C 双键和苯环发生共轭，使其更稳定；次要产物虽然是三取代烯，但不是共轭烯。

(b) 产物同(a)，原因也相同。

(c) $PhCH_2CHBrCH_3$ + <u>$PhCHBrCH_2CH_3$</u>。H^+ 加成到 C=C 上生成较稳定的苄位正离子 $Ph\overset{+}{C}HCH_2CH_3$，它和 Br^- 反应生成主产物。苄位正离子 PhC^+HR(如同 $CH_2=CHCH_2^+$)可通过使正电荷离域到苯环的邻对位而增加其稳定性：

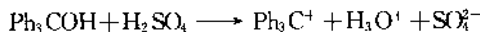


(d) <u>$PhCH_2CHBrCH_3$</u> + $PhCHBrCH_2CH_3$。$Br\cdot$ 和双键加成得到更稳定的苄位自由基 $Ph\dot{C}HCHBrCH_3$，而不是 $PhCHBr\dot{C}HCH_3$，苄位自由基的稳定性我们已经讨论过。

(e) $PhCHBrCHBrCH=CH_2$ + <u>$PhCH=CHCHBrCH_2Br$</u> + $PhCHBrCH=CHCH_2Br$。主产物是共轭烯，它比其他两种产物更稳定[见(a)]。

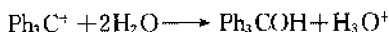
问题 11.36 解释下列现象：(a) Ph_3COH 和浓 H_2SO_4 反应或 Ph_3CCl 和 $AlCl_3$ 反应时颜色变黄，加入水黄色消失，出现白色固体；(b) Ph_3CCl 由苯和 CCl_4 通过 Friedel-Crafts 反应而得到，但它和更多的苯反应并不能得到 Ph_4C；(c) 把 Ph_3CH 加入到 $NaNH_2$ 的液氨溶液中，出现深红颜色，加水后颜色消失；(d) Ph_3CCl 和 C_6H_6 中的 Zn 反应可产生红颜色，O_2 可使颜色消失。

解 (a) 黄颜色来源于稳定的 Ph_3C^+，它可把正电荷离域到三个苯环的邻对位上。



$$Ph_3COH + H_2SO_4 \longrightarrow Ph_3C^+ + H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

$$Ph_3CCl + AlCl_3 \longrightarrow Ph_3C^+ + AlCl_4^-$$

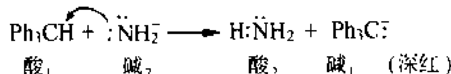


$$Ph_3C^+ + 2H_2O \longrightarrow Ph_3COH + H_3O^+$$

路易斯酸　路易斯碱　　白色固体

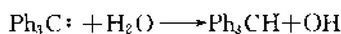
(b) $AlCl_3$ 和 Ph_3CCl 反应生成盐 $Ph_3C^+AlCl_4^-$，这一正离子非常稳定，难以和苯反应。另外 Ph_3C^+ 的空间位阻太大，阻碍进一步反应。

(c)强碱 $:\ddot{N}H_2^-$ 从 Ph_3CH 上夺取一个 H^+，生成稳定的、深红色的碳负离子 Ph_3C^-，它可从弱酸水分子 H_2O 中获得一个 H^+ 而脱色。



$$Ph_3CH + :\ddot{N}H_2^- \longrightarrow H:\ddot{N}H_2 + Ph_3C:^-$$

酸₁　碱₂　酸₂　碱₁（深红）

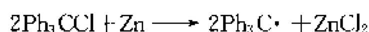


$Ph_3C:^- + H_2O \longrightarrow Ph_3CH + OH^-$

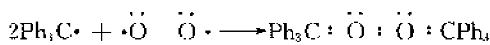
碱₁ 酸₂ 酸₁ 碱₂

PhC：是很稳定的，因为负电荷(－)可离域到3个苯环的邻对位上(对应的碳正离子和自由基也是如此)。

(d) Zn可从Ph_3CCl移去一个Cl·，生成带颜色的自由基$Ph_3C·$，在氧气存在下，它可生成过氧化物而脱色。



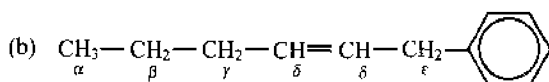
$2Ph_3CCl + Zn \longrightarrow 2Ph_3C· + ZnCl_2$

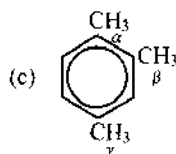


$2Ph_3C· + ·\ddot{O}\ddot{O}· \longrightarrow Ph_3C:\ddot{O}:\ddot{O}:CPh_3$

问题 11.37 下列烃类化合物中的所有烷基H原子都由希腊字母如α,β,γ等标出。用阿拉伯数字表示出每个字母所代表的H原子与Br·反应时的活性顺序，用数字1表示最难反应，活性顺序由难到易。

(a)

(b) 

(c) 

解 ☞ 见表11-3

表 11-3

	α	β	γ	δ	ε
(a)	1(1°)	2(2°)	4(2°,苯甲基)	5(2°,二苄位)	3(1°,苄位)
(b)	2(1°)	3(2°)	4(烯丙位)	1(乙烯位)	5(烯丙位、苄位)
(c)	3(其他两个CH_3的邻对位)	1(其他甲基的邻间位,位阻较大)	2(位阻较β位小；其他两个CH_3的间对位)		

问题 11.38 分别用＋和－号来表示快速鉴别反应的有效和无效，并将其列表用于区别下列化合物：(a)氯苯、苄基氯和氯代环己烷；(b)乙苯、苯乙烯和苯乙炔。

解 ☞ 见表11-4(a)和表11-4(b)

表 11-4 (a)

反应	氯苯	苄基氯	氯代环己烷
环上发生磺化反应是放热反应	+	+	－
$AgNO_3$的醇溶液(生成AgCl白色沉淀)	－	+(很快)*	+(很慢)*

* Ag^+引发一个S_N1反应；$Ph\overset{+}{C}H_2 > C_6H_{11}^+$。

表 11-4 (b)

反应	乙苯	苯乙烯	苯乙炔
Br_2的CCl_4溶液(脱色)	－	+	+
$Ag(NH_3)_2^+$(生成沉淀)	－	－	+

11.5　芳香烃和芳基卤化学小结

制备　　性质

A. 烷基苯

制备

1. 直接烷基化

$ArH + CH_3CH_2X \xrightarrow{AlCl_3} ArCH_2CH_3$

$ArH + H_2C{=}CH_2 \xrightarrow{HF} ArCH_2CH_3$

$ArH + CH_3CH_2OH \xrightarrow{BF_3} ArCH_2CH_3$

2. 偶合

$Ar_2CuLi + RX\ (1°) \longrightarrow ArCH_2CH_3$

$R_2CuLi + ArX \longrightarrow ArCH_2CH_3$

3. 侧链还原

$ArCH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pd} ArCH_2CH_3$

$ArH + CH_3COCl(AlCl_3) \longrightarrow Ar{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 \xrightarrow{Zn/Hg,\ HCl} ArCH_2CH_3$

性质

1. 氧化反应

$+ CrO_2Cl_2 \longrightarrow Ar{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$

$+ KMnO_4 \xrightarrow{加热} Ar{-}COOH$

2. 还原反应

$+ 3H_2 \xrightarrow{Pd}$ 环己基$-CH_2CH_3$

3. 取代反应

(a) 侧链反应（自由基反应）

$+ Cl_2 \xrightarrow{UV} ArCHClCH_3$

(b) 环反应（亲电取代）

$+ X_2 \xrightarrow{Fe} op\text{-}C_2H_5C_6H_4X$

$+ HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} op\text{-}C_2H_5C_6H_4NO_2$

$+ H_2S_2O_7 \longrightarrow op\text{-}C_2H_5C_6H_4SO_3H$

$+ RX \xrightarrow{AlCl_3} op\text{-}C_2H_5C_6H_4R$

$+ RCOCl \xrightarrow{AlCl_3} C_2H_5C_6H_4COR$

4. 歧化反应

$+ AlCl_3 \longrightarrow C_6H_6 + C_6H_4(C_2H_5)_2$

B. 烯基苯

制备（生成 $ArCH{=}CH_2$）

1. 脱氢反应

$ArCH_2CH_3 - H_2 \xrightarrow{Pt}$

2. 脱水反应

$ArCHOHCH_3$或$ArCH_2CH_2OH$

3. 脱卤化氢反应

$ArCHXCH_3$或$ArCH_2CH_2X$ + alc. KOH

4. 脱卤素反应

$ArCHXCH_2X + Zn$

性质

1. 还原反应

$+ H_2 \longrightarrow ArCH_2CH_3$

2. 氧化反应

+ 冷 $KMnO_4 \longrightarrow ArCHOHCH_2OH$

+ 热 $KMnO_4 \longrightarrow ArCOOH$

3. 其他加成反应

$+ X_2 \longrightarrow ArCHXCH_2X$

$+ H_2O \longrightarrow ArCHOHCH_3$

$+ HBr \longrightarrow ArCHBrCH_3$

$+ HBr \xrightarrow{过氧化物} ArCH_2CH_2Br$

C. 芳基卤

制备（生成 ArX）

1. 直接卤化

$ArH + X_2 \xrightarrow{Fe} ArX$

$ArH + I_2 \xrightarrow[Ag^+]{HIO_3/HNO_3} ArX$

2. 通过重氮化间接卤化

$ArH \longrightarrow ArNH_2 \longrightarrow ArN_2^+ + X^- \longrightarrow ArX$

（见第 18 章）

性质

1. 亲核取代

$+ NaOH \xrightarrow{300℃} ArOH + NaCl$

$+ NaNH_2 \xrightarrow[NH_3]{-33℃} ArNH_2 + HCl$

$+ NaCN \longrightarrow ArCN + NaCl$

2. 和金属反应

$+ Li \longrightarrow ArLi \xrightarrow{CH_2O} ArCH_2OH$

$+ Cu \longrightarrow Ar{-}Ar + CuX_6$　**Ullmann 反应**

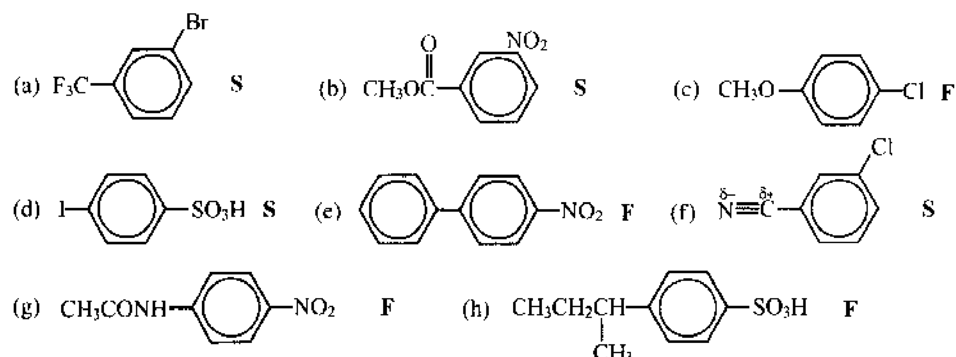
3. 亲电取代

$+ HNO_3/H_2SO_4 \longrightarrow op\text{-}XC_6H_4NO_2$

补充问题

问题 11.39　写出下列一取代苯发生相应反应所得一取代产物中主要产物的结构式。并用 S 或 F 分别表示其所发生的反应比苯发生相同反应慢还是快。(a) 一溴化，$C_6H_5CF_3$；(b) 一硝化，$C_6H_5COOCH_3$；(c) 一氯化，$C_6H_5OCH_3$；(d) 一磺化，C_6H_5I；(e) 一硝化，$C_6H_5C_6H_5$；(f) 一氯化，C_6H_5CN；(g) 一硝化，$C_6H_5NHCOCH_3$；(h) 一磺化，$C_6H_5CH(CH_3)CH_2CH_3$

解 ☞

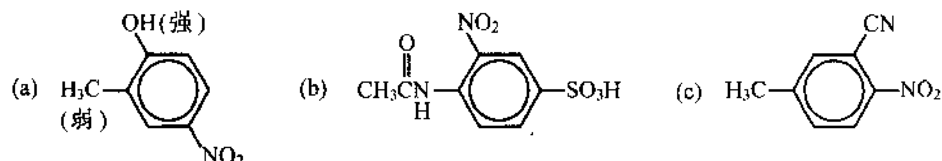


问题 11.40　哪种二甲苯异构体更容易磺化？

解 ☞　m-二甲苯更容易发生磺化，磺酸基位于 C^4，因为两个 CH_3 的定位作用相互加强[规则 1；11.16(a)]。

问题 11.41　写出下列化合物发生单硝化反应所得主产物的结构式：(a) o-甲酚，(b) p-$CH_3CONHC_6H_4SO_3H$，(c) m-氰基甲苯。

解 ☞



问题 11.42　用 1～5 的数字表示下列化合物发生一溴化反应的相对活性，1 表示最不活泼，5 表示最活泼。

(a) (Ⅰ)$PhNH_2$，(Ⅱ)$PhNH_3^+Cl^-$，(Ⅲ)$PhNHCOCH_3$，(Ⅳ)$PhCl$，(Ⅴ)$PhCOCH_3$。

(b) (Ⅰ)$PhCH_3$，(Ⅱ)$PhCOOH$，(Ⅲ)PhH，(Ⅳ)$PhBr$，(Ⅴ)$PhNO_2$。

(c) (Ⅰ)p-二甲苯，(Ⅱ)p-$C_6H_4(COOH)_2$，(Ⅲ)$PhMe$，(Ⅳ)p-$CH_3C_6H_4COOH$，(Ⅴ)m-二甲苯

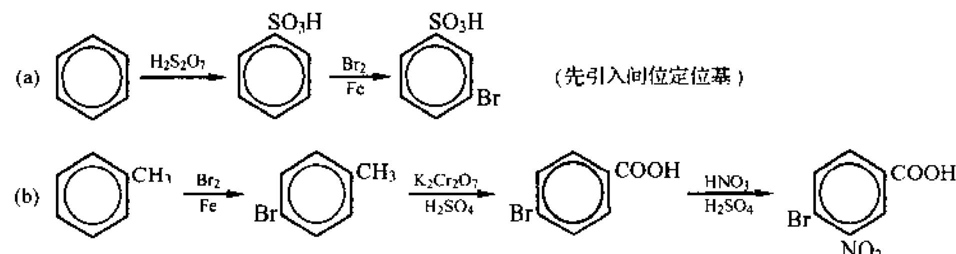
解 ☞　见表 11-5

表 11-5

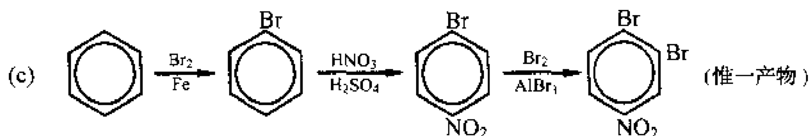
	(Ⅰ)	(Ⅱ)	(Ⅲ)	(Ⅳ)	(Ⅴ)
(a)	5	1	4	3	2
(b)	5	2	4	3	1
(c)	4	1	3	2	5

问题 11.43　用 PhH、PhMe 和脂肪族化合物或无机试剂合成下列化合物，得率应较高。(a) m-溴苯磺酸；(b) 3-硝基-4-溴苯甲酸；(c) 3,4-二溴硝基苯；(d) 2,6-二溴-4-硝基甲苯。

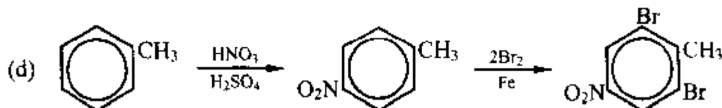
解 ☞



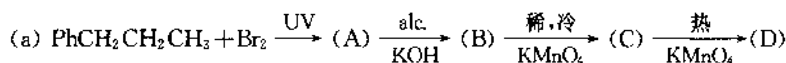
硝化 p-溴甲苯将得到含量相等的两种异构体的混合物；2-硝基-4-溴甲苯不是期望产物。当先氧化后硝化时，期望产物的得率将大大提高。

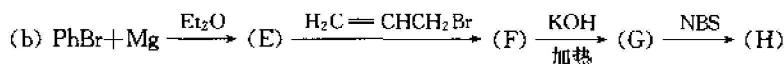


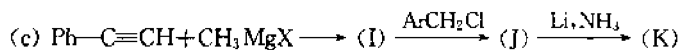
先硝化，再二溴化可得到主要产物 2,5-二溴硝基苯(见规则 2 及问题 11.16)。

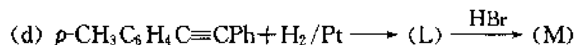


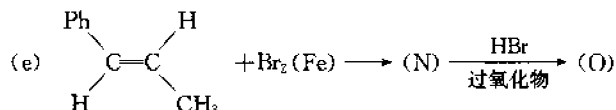
问题 11.44　写出化合物(A)～(O)的结构式：











解 ☞　(a) (A) $PhCHBrCH_2CH_3$　(B) $PhCH=CHCH_3$　(C) $PhCHOHCHOHCH_3$

(D) $PhCOOH+CH_3COOH$

(b) (E) $PhMgBr$　(F) $PhCH_2CH=CH_2$　(G) $PhCH=CHCH_3$
(共轭烯烃更稳定)

(H) $PhCH=CHCH_2Br$

(c) (I) $PhC\equiv CMgX(+CH_4)$　(J) $PhC\equiv CCH_2Ar$　(K)

```
Ph        H
  \      /
   C == C         (反式)
  /      \
H         CH2Ar
```

(d) (L)

```
p-CH3C6H4      Ph
        \     /
         C = C        (顺式)
        /     \
       H       H
```

(M) p-$CH_3C_6H_4CH—CH_2Ph$（CH 上连 Br）

```
p-CH3C6H4CH—CH2Ph
          |
          Br
```

在(M)中，H^+ 的加成将得到更稳定的碳正离子 R^+，由于 p-CH_3 的供电子作用，碳正离子将是 p-$CH_3C_6H_4\overset{+}{C}HCH_2Ph$ 而不是 p-$CH_3C_6H_4CH_2\overset{+}{C}HPh$。

(e) (N)

```
p-BrC6H4      H
       \     /
        C = C
       /     \
      H       CH3
```

(O)

```
p-BrC6H4—CH2—CHCH3
              |
              Br
```

在(O)中，Br· 加成后得到更稳定的自由基 R·，p-$BrC_6H_4\dot{C}HCHBrCH_3$，它是一个苄基自由基。

问题 11.45　用数字 1～3 分别标出下列化合物发生指定反应时的相对活性。1 表示最不活泼，3 表示最活泼。

(a) HBr 与(Ⅰ) $PhCH=CH_2$，(Ⅱ) p-$CH_3C_6H_4CH=CH_2$，(Ⅲ) p-$O_2NC_6H_4CH=CH_2$ 的加成

(b) (Ⅰ) p-$O_2NC_6H_4CHOHCH_3$，(Ⅱ) p-$H_2NC_6H_4CHOHCH_3$，(Ⅲ) $C_6H_5CHOHCH_3$ 的脱水

(c) (Ⅰ) $Ph—C(CH_3)(OH)—CH_2CH_3$，(Ⅱ) $Ph—CH(CH_3)—CH_2OH$，(Ⅲ) $PhCHOHCH_2CH_2CH_3$ 的脱水

```
       CH3                  CH3
       |                    |
(Ⅰ) Ph—C—CH2CH3 ,  (Ⅱ) Ph—CH—CH2OH
       |
       OH
```

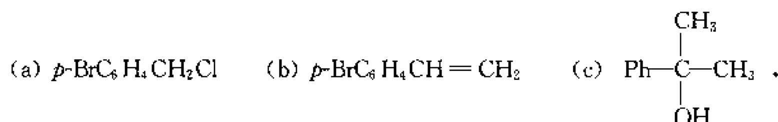
(d) (Ⅰ) $C_6H_5CH_2Cl$，(Ⅱ) p-$O_2NC_6H_4CH_2Cl$，(Ⅲ) p-$CH_3OC_6H_4CH_2Cl$ 的溶剂解

解 ☞　见表 11-6。

表 11-6

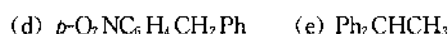
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
(a)	2	3(p-Me 使苄位正离子 R^+ 更稳定)	1(p-NO_2 减弱了苄位正离子 R^+ 的稳定性)
(b)	1(p-NO_2 减弱了苄位正离子的稳定性)	3(p-NH_2 增强了苄位正离子的稳定性)	2
(c)	3(得到 3°苄位正离子 R^+)	1(得到 1°非苄位正离子 R^+)	2(得到 2°苄位正离子 R^+)
(d)	2	1(p-NO_2 减弱了苄位正离子的稳定性)	3(p-CH_3O 使苄位正离子 R^+ 更稳定)

问题 11.46　由苯、甲苯和任意无机试剂或不超过 3 个 C 原子的脂肪族化合物合成下列化合物：



(a) p-$BrC_6H_4CH_2Cl$　(b) p-$BrC_6H_4CH=CH_2$　(c) $Ph-C(CH_3)(OH)-CH_3$

(d) p-$O_2NC_6H_4CH_2Ph$　(e) Ph_2CHCH_3

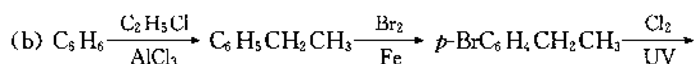


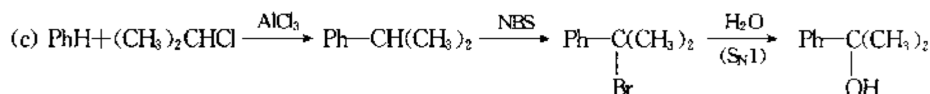
解 ☞ (a) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow{Br_2,Fe} p\text{-}BrC_6H_4CH_3 \xrightarrow{Cl_2,UV} p\text{-}BrC_6H_4CH_2Cl$

(b) $C_6H_6 \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} C_6H_5CH_2CH_3 \xrightarrow[Fe]{Br_2} p\text{-}BrC_6H_4CH_2CH_3 \xrightarrow[UV]{Cl_2}$

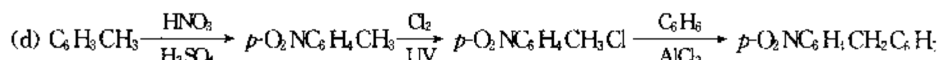
$p\text{-}BrC_6H_4CHClCH_3 \xrightarrow[KOH]{醇} p\text{-}BrC_6H_4CH=CH_2$

C=C 双键的引入必须在碱性条件下反应，如果在酸性条件下，例如醇的脱水，产物可能发生聚合。





(c) $PhH+(CH_3)_2CHCl \xrightarrow{AlCl_3} Ph-CH(CH_3)_2 \xrightarrow{NBS} Ph-CBr(CH_3)_2 \xrightarrow[(S_N1)]{H_2O} Ph-C(OH)(CH_3)_2$



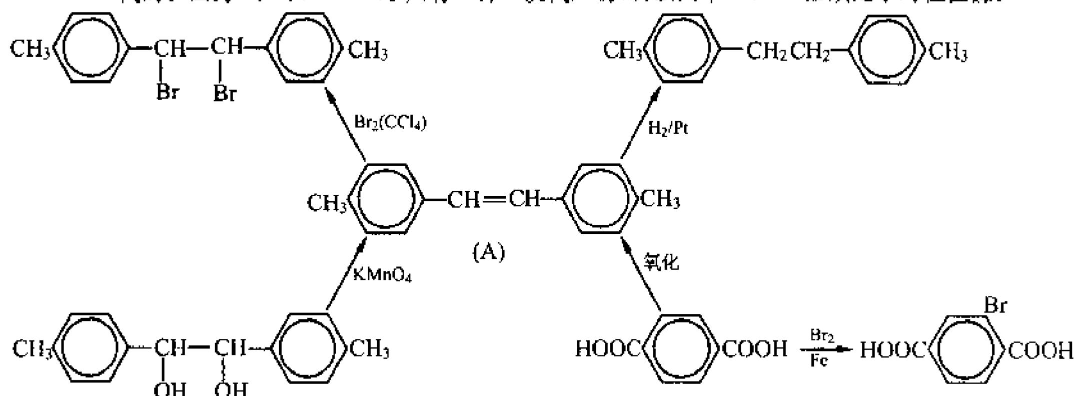
(d) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[UV]{Cl_2} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2Cl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_2C_6H_5$

由于硝基的钝化作用，$C_6H_5NO_2$ 不能用 $PhCH_2Cl$ 来进行烷基化。

(e) $PhH \xrightarrow[AlCl_3]{C_2H_5Cl} PhCH_2CH_3 \xrightarrow{NBS} PhCHBrCH_3 \xrightarrow[KOH]{醇} PhCH=CH_2 \xrightarrow[HF]{PhH} Ph_2CHCH_3$

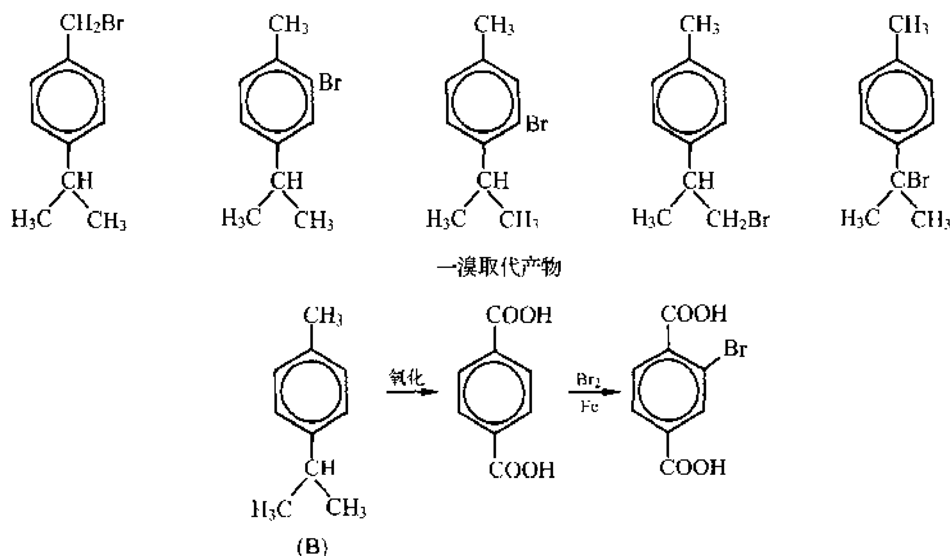
问题 11.47　推断下列芳烃的结构式：(a)(i)化合物 A($C_{16}H_{16}$)可使 Br_2 的 CCl_4 溶液和冷的 $KMnO_4$ 水溶液褪色，它可加成等摩尔数的 H_2。用热的 $KMnO_4$ 氧化得到二羧酸 $C_6H_4(COOH)_2$，该酸只有一种一溴代产物。(ii)还有哪些结构特性不能确定？(b)芳烃 B($C_{10}H_{14}$)具有 5 种可能的一溴代衍生物($C_{10}H_{13}Br$)。剧烈氧化 B 得到酸性物质 $C_8H_6O_4$，它只有一种一硝基取代产物 $C_8H_5O_4NO_2$。

解 ☞ (a)(i) 化合物 A 可加成一分子 H_2，则它含有一个 C=C 双键。其余的 8 个不饱和度预示可能存在两个苯环。由于氧化断裂得到二羧酸 $C_6H_4(COOH)_2$，因此每个苯环必须是二取代的。因为 $C_6H_4(COOH)_2$ 只有一种一溴代产物，所以两个 COOH 必须处于对位位置。



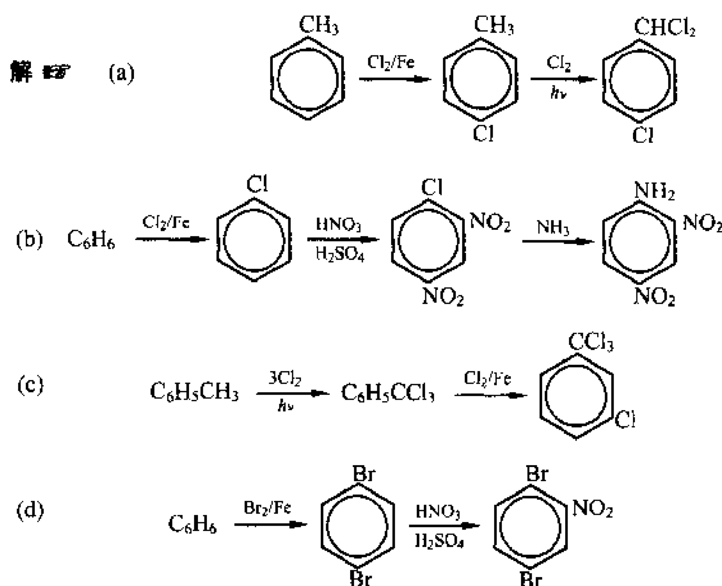
(ii)可能存在顺、反异构。

(b) $C_8H_6O_4$ 一定是二羧酸化合物 $C_6H_4(COOH)_2$，而且如(a)中所述，两 COOH 必须处于对位位置。因此化合物一定是 p-二烷基苯。



问题 11.48　写出由苯或甲苯和任意无机试剂在实验室中合成下列化合物的方程式：(a) p-氯亚苄基二氯；(b)2,4-二硝基苯胺；(c) m-氯三氯甲基苯；(d)2,5-二溴硝基苯

解 ☞ (a)



问题 11.49　用数字 1～3 标出下列化合物和相应试剂反应时的相对活性，1 表示最不活泼，3 表示最活泼。(a) $C_6H_5CH_2CH_2Br$(Ⅰ)，$C_6H_5CHBrCH_3$(Ⅱ)及 $C_6H_5CH=CHBr$ 和 $AgNO_3$ 的醇溶液；(b) CH_3CH_2Cl(Ⅰ)，$C_6H_5CH_2Cl$(Ⅱ)及 C_6H_5Cl(Ⅲ)与 KCN 反应；(c) m-硝基氯苯(Ⅰ)，2,4-二硝基氯苯(Ⅱ)和 p-硝基氯苯(Ⅲ)与甲醇钠反应。

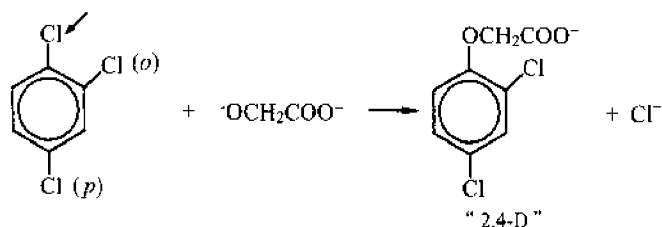
解 ☞　见表 11-7。

表 11-7

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
(a) S_N1 反应	2(伯碳)	3(苄基碳)	1(烯基碳)
(b) S_N2 反应	2(伯碳)	3(苄基碳)	1(芳基碳)
(c)芳香族亲核取代反应	1(间位)	3(邻对位)	2(对位)

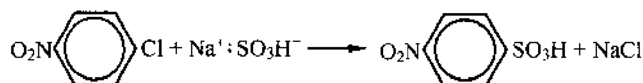
问题 11.50　1,2,4-三氯苯中的哪个氯原子和$^-OCH_2COO^-$反应生成除草剂"2,4-D"？写出"2,4-D"的结构式。

解 ☞　Cl 原子是吸电子基团，有利于亲核进攻。C^1 位的 Cl 原子将被取代，因为它的邻对位和其他两个 Cl 原子相连。

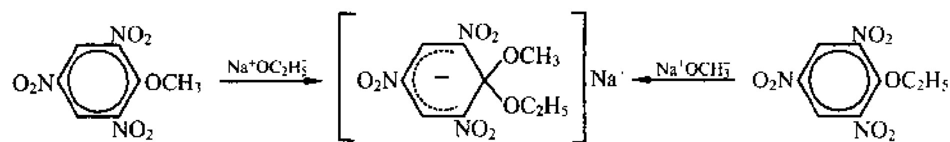


问题 11.51　解释下列现象：(a) *p*-硝基苯磺酸可由 *p*-硝基氯苯与 $NaHSO_3$ 反应制得，但苯磺酸却不能由氯苯制得？(b) 2,4,6-三硝基甲氧基苯和 $NaOC_2H_5$ 反应与 2,4,6-三硝基苯乙醚和 $NaOCH_3$ 反应所得产物相同？

解 ☞　(a) 由于 NO_2 可使碳负离子稳定，*p*-硝基氯苯可以发生亲核取代反应，而氯苯则不能。



(b) 反应产物为烷氧基加成产物的钠盐。



第 12 章　光谱学与结构

12.1　概述

光谱学性质常用来确定分子和离子的结构。特别重要的光谱包括紫外(UV)、红外(IR)、核磁共振(NMR)和质谱(MS)。研究自由基则使用电子自旋共振谱(ESR)。

不同类型的分子能量，例如电子能、振动能、核自旋能都是量子化的。也就是说，只有某些确定的能量状态是允许的。分子在适当波长的电磁辐射即光子(能量量子)的作用下可以从最低能级(基态)跃迁到高能级(激发态)。

	电磁波谱范围	激发类型	光子波长
能量增加 ↑	远紫外(UV)	电子跃迁	100～200nm
	近紫外(UV)	电子跃迁	200～350nm
	可见光	电子跃迁	350～800nm
	红外(IR)	分子跃迁	1～300 μm
	无线电波	自旋(电子或原子核)	1m

紫外光谱的波长(λ)常用纳米($1nm=10^{-9}m$)，红外光谱则用微米($1\mu m=10^{-6}m$)表示。在红外光谱中，频率(ν)常用波数 $\bar{\nu}$ 表示，即 $\bar{\nu}=1/\lambda$，这里 $\bar{\nu}$ 的常用单位是厘米的倒数($1cm^{-1}=100m^{-1}$)。在 SI 制中频率和能量的基本单位分别是赫兹(Hz)和焦耳(J)。

问题 12.1　(a)分别计算波长为 400 和 750nm 的紫色光和红色光的频率；(b)计算和比较它们的光子能量。

解 (a)将波长代入公式 $\nu=c/\lambda$，这里 c 为光速 $c=3.0\times10^8$ m/s，这样

$$紫色光：\nu=\frac{3.0\times10^8 m/s}{400\times10^{-9}m}=7.5\times10^{14}s^{-1}=750THz$$

$$红色光：\nu=\frac{3.0\times10^8 m/s}{750\times10^{-9}m}=4.0\times10^{14}s^{-1}=400THZ$$

这里 $1THz=10^{12}Hz=10^{12}s^{-1}$，紫色光波长较短，频率较高。

(b)将(a)中计算的频率代入公式 $E=h\nu$，这里 $h=6.624\times10^{-34}J\cdot s$(Plank 常数)。

这样，

$$紫色光：E=(6.624\times10^{-34}J\cdot s)(7.5\times10^{14}s^{-1})=5.0\times10^{-19}J$$

$$红色光：E=(6.624\times10^{-34}J\cdot s)(4.0\times10^{14}s^{-1})=2.7\times10^{-19}J$$

紫色光光子比红色光光子能量高。

问题 12.2　分别用(a)厘米；(b)埃($1Å=10^{-10}m$)；(c)纳米；(d)波数来表示 10 微米。

解 (a) $10\mu m=(10\times10^{-6}m)\left(\frac{100cm}{1m}\right)=10^{-3}cm$

(b) $10\mu m=(10\times10^{-6}m)\left(\frac{1Å}{10^{-10}m}\right)=10^5Å$

(c) $10\mu m=(10\times10^{-6}m)\left(\frac{10^9nm}{1m}\right)=10^4nm$

(d) $\bar{\nu}=\frac{1}{10\times10^{-6}m}=10^5m^{-1}=(10^5m^{-1})\left(\frac{1cm^{-1}}{100cm^{-1}}\right)=10^3cm^{-1}$

对于典型的分光光度计，是将化合物的溶液用连续波长的电磁波照射。通过的和被吸收的辐射光以波长或波数记录在一张图上。通常红外光谱中吸收峰画作最低点，而紫外光谱吸收峰则画为最高点。

对于给定波长的光，其吸收程度遵循指数规律：

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

式中：A=吸光度=$-\log_{10}$（入射光的透射率）

ε=摩尔吸光系数 cm^2/mol

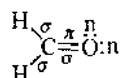
c=溶液浓度，mol/L（=mol/cm^3）

l=溶液的厚度，cm

最大吸收波长 λ_{max}和相应的最大吸光系数 ε_{max}是物质的特有性质。通常标准吸光系数不带单位。

12.2 紫外和可见光谱

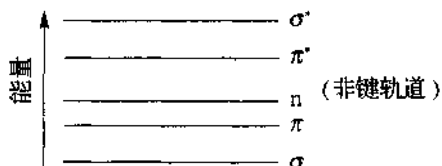
紫外光和可见光可使电子由低能量的(HOMO)激发到高能量的(LUMO)。电子有三类：σ 电子、π 电子和未成键电子。未成键的非键电子用字母 n 表示。甲醛分子中的电子可表示如下：



这些电子吸收能量后，都可进入激发态，即反键 σ^* 或 π^* 轨道。所有分子都有 σ 和 σ^* 轨道，而只有含有 π 轨道的分子才会含有 π^* 轨道。

在近紫外线区和可见光区只发生 $n\rightarrow\pi^*$，$\pi\rightarrow\pi^*$ 和很少见的 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁。这是常见分光光度计最有效的区域。吸收可见光的物质将带有颜色，显黑色的物质表明可见光全部被吸收。

问题 12.3 不同电子态(分子轨道)的相对能量：



按 ΔE 增加顺序写出 3 个 UV 分光光度计可检测的电子跃迁。

解 ☞

$$n\rightarrow\pi^* < \pi\rightarrow\pi^* < n\rightarrow\sigma^*$$

问题 12.4 写出下列分子可能发生的电子跃迁：(a)CH_4；(b)CH_3Cl；(c)$H_2C=O$。

解 ☞ (a) $\sigma\rightarrow\sigma^*$；(b) $\sigma\rightarrow\sigma^*$ 和 $n\rightarrow\sigma^*$（没有 π 和 π^* 分子轨道）；(c) $\sigma\rightarrow\sigma^*$，$\sigma\rightarrow\pi^*$，$\pi\rightarrow\sigma^*$，$n\rightarrow\sigma^*$，$\pi\rightarrow\pi^*$ 和 $n\rightarrow\pi^*$。

问题 12.5 丙酮的 UV 图谱中有两个吸收峰 $\lambda_{max}=280nm$，$\varepsilon_{max}=15$ 和 $\lambda_{max}=190$，$\varepsilon_{max}=100$，(a)确定每个吸收峰的电子跃迁类型；(b)哪个吸收峰更强？

解 ☞ (a) 长波长(280nm)对应能量较小的跃迁($n\rightarrow\pi^*$)，$\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁对应 190nm 的吸收峰。(b) $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸光系数 ε_{max} 更大，因此吸收峰更强。

问题 12.6 从下列最大的吸收波长 λ_{max}(nm)数据总结吸光分子的结构与 λ_{max}之间的关系：乙烯(170 nm)，1,3-丁二烯(217 nm)，2,3-二甲基-1,3-丁二烯(226 nm)，1,3-环己二烯(256 nm)和 1,3,5-己三烯(274 nm)。

解 ☞ 1. 共轭 π 键的分子，最大吸收波长较长。

2. 共轭 π 键数量增加，最大吸收波长 λ_{max} 也增加。

3. 环状多烯的最大吸收波长较非环状多烯的长。

4. C=C 双键上有烷基取代时，将使最大吸收波长向长波移动(红移)。

问题 12.7 解释下列物质的最大吸收波长 λ_{max}(nm)的变化：CH_3X：X=Cl(173)，Br(204)，I(258)。

解 ☞ 这种电子跃迁为 $n\rightarrow\sigma^*$ 跃迁[问题 12.4(b)]。从 Cl 到 Br 再到 I，n 电子：(a)处于更高

的主能级上（它们的主量子数分别为 3,4,5）；(b)更远离核的吸引和(c)更容易被激发。因此最大吸收波长向长波移动，因为跃迁所需能量逐渐减少。

问题 12.8 从二苯乙烯异构体的最大吸收波长 λ_{max}：294nm 和 278nm，确定异构体的立体结构。

解 ☞ 顺式结构能量较高，最大吸收波长较小。顺式结构中的空间位阻阻碍两个苯环处于同一平面，减弱了共轭效应。

问题 12.9 紫-黄、蓝-橙和绿-红为互补色对，那么红色多烯、橙色多烯和黄色多烯中哪个共轭程度最大，哪个共轭程度最小？

解 ☞ 橙色多烯吸收蓝光，红色多烯吸收绿光，黄色多烯吸收紫光。因此共轭程度最大的多烯是红色多烯，因为它吸收色光的波长最长，即绿色光。黄色多烯的共轭程度最小，它吸收波长最短的紫色光。

12.3　红外光谱

红外光谱可引起量子化分子振动能级的变化。双原子分子中的原子，例如 H—H 和 H—Cl，它们只有一种振动方式。2 个原子好像附在一根卷曲的弹簧上，发生彼此靠近和远离的运动。这种运动方式称为**键的伸缩振动**。三原子分子，例如 CO_2（O═C═O），具有两种不同的振动方式。在**对称伸缩**振动中，两个氧原子同时远离 C 原子，在**不对称伸缩**振动中，一个 O 原子远离 C 原子而另一个 O 原子则靠近 C 原子。

另外，多于两个原子的分子，其键角连续地变化，这种**弯曲振动**如图 12－1 所示。

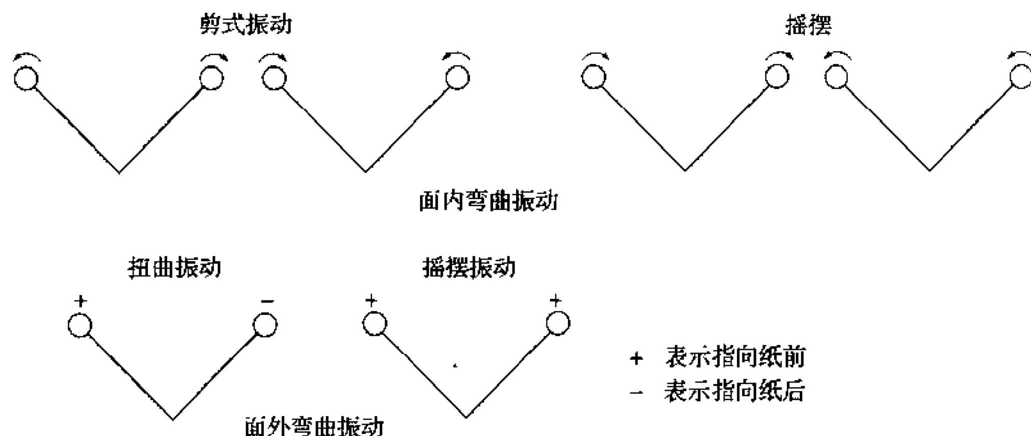


图 12－1

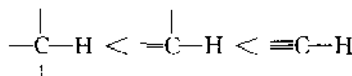
在分子中每个键，例如 O—H 键，和每个含有三个或更多原子的基团，例如 NH_2 和 CH_3，都会吸收一定频率的红外光，引起量子化的伸缩振动和弯曲振动能级的跃迁，见表 12－1 和表 12－2。只有引起偶极矩变化的振动才能产生吸收带。尽管分子中键和基团的外部环境对吸光光谱的影响很小，但仍然能够检测出吸收谱带频率的微小变化。例如含有 C═O 的环的大小不同，或 C═O 的类型不同（酮羰基，COCl 羰基或 —COOH 羰基），羰基的吸收谱带也有差异。特定波长的吸收带对应分子中特定的键或基团。相反，光谱中没有指定的吸收谱带，即可排除产生相应吸收谱带的化学键的存在。

在 42～24THz（1400～800cm^{-1}），有许多吸收峰，它们很难解释。然而，这一区域对于确定化合物很有用；被称为**指纹区**（两种不同的有机化合物的 IR 图谱完全相同是几乎不可能的，因为红外光谱的吸收峰数量很多）。

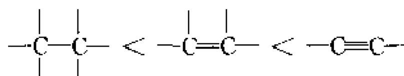
问题 12.10 利用表 12－1 和表 12－2 中的数据，说明下列因素如何影响吸收频率：(a)C 原子的杂化类型对 C—H 伸缩振动的影响；(b)键的强度，例如多重键数目的变化；(c)成键原子质量的变化，例如 O—H 和 O—D；(d)伸缩振动和弯曲振动对比；

(e)OH 的氢键。

解 ☞ (a) C—H 键 s 电子云成分越大，键越强，振动频率越高。



(b) 伸缩振动频率和键的强度一致。两个原子间成键数目增加，键的强度也增加，因此，吸收频率随键数目的增加而增加。



(c) 振动频率和成键原子的质量成反比。因此将 H 原子换为重的 D 原子后，伸缩振动频率降低。

(d) 表 12-1 中的大多数伸缩振动频率大于表 12-2 中的弯曲振动频率。

(e) 氢键使振动频率降低($3600cm^{-1}→3300\ cm^{-1}$)，而且吸收带变宽变弱。

表 12-1　红外吸收峰(大多数为伸缩振动)

$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	吸收峰强度*	结构	$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	吸收峰强度*	结构
1050～1400	(s)	C—O(在醚、醇、酯分子中)	2210～2260	(m)	C≡N
1150～1360	(s)	SO_2(在磺酸衍生物中)	2500	(w)	S—H
1315～1475	(m～s)	C—H(在烷烃中)	2700～2800	(w)	C—H(醛基中)
1340,1500	(s)	NO_2	2500～3000	(s)(vb)†	O—H(羧基中)
1450～1600	(s)	芳环中 C═C(常显示几个吸收峰)	3000～3100	(m)	C—H(C 为芳环碳原子)
			3300	(s)	C—H(C 为炔碳原子)
1620～1680	(m)	C═C	3020～3080	(m)	C—H(C 为烯碳原子)
1630～1690	(s)	C═O(酰胺分子中 O═C—N)	2800～3000	(m～s)	C—H(在烷烃中)
1690～1750	(s)	C═O(在羰基化合物和酯中)	3300～3500	(m)	N—H(在胺和酰胺中)
1700～1725	(s)	OH C═O(在羧酸中)	3200～3600	(s,b)†	O—H(在形成氢键的醇 ROH 和酚 ArOH 中)
1770～1820	(s)	Cl C═O(在酰氯中)	3600～3650	(s)	O—H
			2100	(s)	O—D
2100～2200	(m)	C≡C			

* 强度：(s)＝强，(m)＝中强，(w)＝弱，(b)＝宽，(vb)＝很宽。

† 分子间氢键的吸收峰很尖，不宽。

表 12-2　烃类化合物的弯曲振动频率(cm^{-1})*

烷烃弯曲振动	CH_3 1420～1470 1375	$=CH_2$ 1430～1470	$CH(CH_3)_2$ 同等强度的双峰在 1370, 1385；也在 1170 处	$C(CH_3)_3$ 双峰在 1370(强)和 1395(中等)处
烯烃面外弯曲振动	$RCH=CH_2$ 910～920 990～1000	$R_2C=CH_2$ 880～900	RCH═CHR 顺 675～730(变化) 反 965～975	
芳烃 C—H 面外弯曲振动	单取代物 690～710 730～770		双取代物 邻 735～770　间 690～710, 750～810　对 810～840	

* 大多数吸收峰为强吸收峰或介于强和中等之间。

问题 12.11　归属乙酸乙酯的红外图谱(图 12-2)中罗马数字所标的各吸收峰。

解 ☞ 图中深谷表示最低透射率，也称吸收峰或吸收带。在约 2800 cm^{-1} 处，峰 Ⅰ 归属为 H—C_{sp^3} 的伸缩振动。1700 cm^{-1} 处的峰 Ⅱ 归属为 >C═O 的伸缩振动。1400～1500 cm^{-1} 间

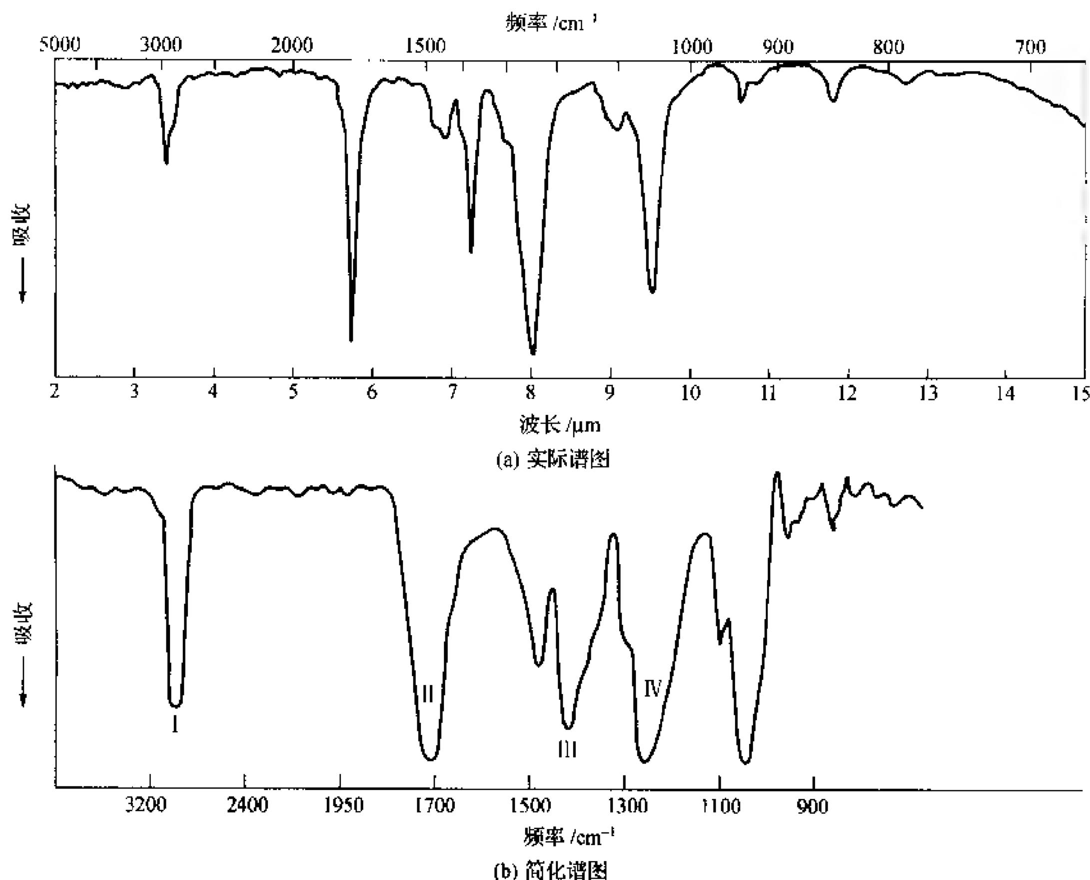


图 12-2

的两个谱带即峰Ⅲ也归属为 C—H 键振动。1250 cm^{-1} 处的峰Ⅳ归属为 C—O 伸缩振动（试图解释图谱中的每一个吸收峰是非常困难的，也无实际意义）。

问题 12.12　下列哪种振动模式无红外吸收？(a)CO_2 的对称伸缩振动，(b)CO_2 的不对称伸缩振动，(c)O ═C ═S 的对称伸缩振动，(d)*o*-二甲苯中的 C ═C 伸缩振动，(e)*p*-二甲苯中的 C═C 伸缩振动，(f)*p*-溴甲苯中的 C═C 伸缩振动。

解　不引起偶极矩变化的振动不产生吸收谱带。属于这种情况的为(a)和(e)，其伸缩振动是沿键轴对称的。

12.4　核磁共振（质子谱，PMR）

核磁共振谱的原理

含有奇数质子或中子的原子核具有永久磁矩和量子化的核自旋态。例如，分子中的 H 原子具有两个能量相等的核自旋态，它们的量子数为$+\frac{1}{2}$(↑)和$-\frac{1}{2}$(↓)[图 12-3(a)]。当一化合物置于磁场中时，分子中的 H 原子将调整其自身的磁场使其与外电场(H_0)平行或相反，从而产生两个分开的能态，如图 12-3(b)所示。在较高能级 E_2，H 原子的磁场与外加磁场方向相反，而在低能级 E_1，两个磁场方向一致。两个能级的能量差和辐射波的频率一致，它正比于外加磁场 H_0。正因为这个原因，和辐射频率相同的质子可由低能级跃迁到高能级，在这一过程中改变它们的自旋方向。当这种自旋-跃迁发生时，我们称

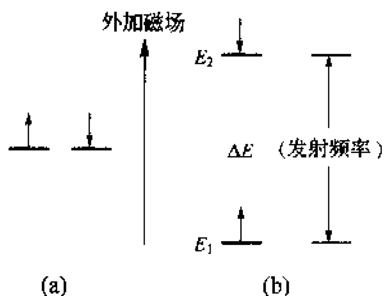


图 12-3

原子核(质子,在这里是 H)和外加辐射波发生了**共振**,因此叫做**核磁共振(NMR)光谱学**。这种技术用于医学诊断,称之为**核磁共振图像学(MRI)**。

实际上,固定辐射频率而缓慢改变磁场强度,既廉价又容易实现。当 H_0 增加到能使质子吸收辐射光子而发生自旋跃迁时,测量纸上就会记录上这个**信号**(峰)。当移去辐射波时,激发的核很快回到低能量的自旋态。同一样品可以重复测试。通常将样品化合物溶于不含质子的溶剂中,如 CCl_4 或氘代溶剂中,如 $DCCl_3$(尽管 D 有核磁共振活性,但其在 H 原子产生吸收的频率范围内不产生吸收,因此不影响质子图谱)。溶液倒入细长管中,置于磁场下旋转,以保证每个化合物分子在任一瞬间所承受的磁场强度相同。

问题 12.13　下列原子中哪些不产生核磁共振? ^{12}C,^{16}O,^{14}N,^{15}N,^{2}H,^{19}F,^{31}P,^{13}C,^{32}S。

> **解**　具有奇数质子或中子的原子具有核磁共振活性。无活性的原子有:$^{12}C(6p,6n)$,$^{16}O(8p,8n)$和$^{32}S(16p,16n)$。要测定非氢原子的核磁共振活性需改变核磁共振仪,常用核磁共振仪所选辐射波频率范围仅适合于激发^{1}H。

化学位移

核磁共振光谱学用处很大,因为不是所有氢原子的自旋状态在所用磁场作用下均发生改变,这是因为吸收能量与 H 原子的成键环境有关。H 所受的磁场并不一定是外加的磁场,因为与 H 相连的键上的电子和离 π 键较近的电子会受外磁场的诱导而产生它们自己的磁场。这个诱导磁场 H^* 会部分屏蔽外磁场 H_0 作用下的质子。因此质子所感受到的场,即有效磁场为 H_0-H^*。

典型的 NMR 图谱,如图 12-4 所示,是在外加磁场 H_0 存在下获得的。H_0 的强度随时间缓慢减小。首先出现的信号代表位于最高场的质子(屏蔽作用最强);屏蔽作用越强、作用在质子上的有效磁场越弱,因此信号的频率越低。当我们移向低场,H_0 保持不变,按屏蔽作用减小的顺序将得到其他质子的信号(有效磁场强度增大,信号的频率也增大)。

试样信号和假定的具有最大屏蔽作用的化合物的吸收信号之间的位移,称为化学位移,以 δ 表示,数值则以百万分之一为单位(ppm[1])。如图 12-4 所示,位于 $\delta=0$ 处的信号通常是四甲基硅(TMS)$(CH_3)_4Si$ 产生的。用它作为标准是因为它产生的 H 信号通常位于很高场。比较未知化合物的化学位移,如表 12-3 中所列化学位移 δ,即可得到推断其结构的信息。

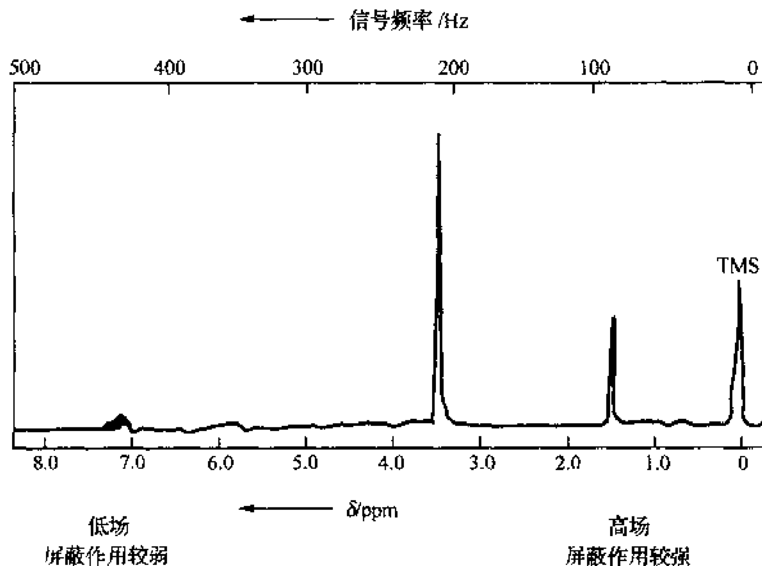


图 12-4

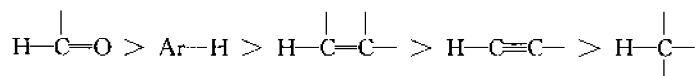
分子结构和^{1}H-NMR(PMR)图谱中质子的化学位移之间的关系存在一些普遍性的规律:

1) ppm 为非法定的数值表示方法,1ppm=1×10^{-6}。本书为了遵从原书风格,仍保留了此种用法。下同。

1. 电负性较大的原子，如 N、O 和 X，可减小 H 原子受到的屏蔽作用，引起 H 原子向低场移动。向低场移动的程度正比于原子的电负性和该原子与 H 之间的距离。电负性的影响可从甲基卤 MeX 的化学位移变化中看出来。

δ/ppm	4.3	3.1	2.7	2.2
X	F	Cl	Br	I

2. 和 π 键碳原子相连的 H，其所受屏蔽作用小于和烷基碳原子相连的 H 原子。δ 值的顺序为



3. Ar、C=O、C=C 和 C≡C 通过诱导效应产生吸电子作用，和这些 C 原子相连的 H 原子的化学位移移向低场。如：

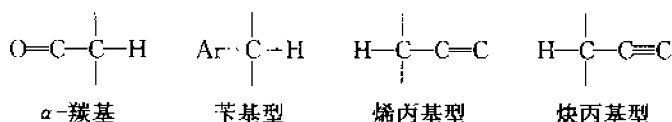
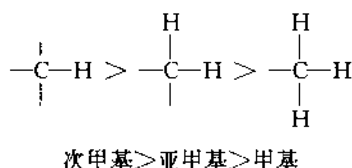


表 12-3　质子化学位移

δ/ppm	加下划线的质子 H
0.2	环丙烷：▷—H
0.9	伯：R—CH_3
1.3	仲：R_2CH_2
1.5	叔：R_3—CH
1.7	烯丙型：—C=C—CH_3
2.0~4.0	碘化物：α H　I—C—H
2.2~2.0	酯(Ⅱ)：与 C=O 相连的 α H　H—C—C(=O)OR
2.6~2.0	羧酸：α H　H—C—C(=O)OH
2.7~2.0	羰基：α H　—C(=O)—C—H
3~2	炔属 H：—C≡C—H
3~2.2	苄位 H：C_6H_5—C—H
3.3~4.0	醚：α H　R—O—C—H
4~2.5	溴化物：Br—C—H

δ/ppm	加下划线的质子 H
4~3	氯化物　Cl—C—H
4~3.4	醇　HO—C—H
4~4.5	氟化物　F—C—H
4.1~3.7	酯(Ⅰ)：与 O 相连的烷基 α H　R—C(=O)—O—C—H
5.0~1.0	胺：R—NH_2
5.5~1.0	羟基：RO—H
5.9~4.6	烯属 H：—C=C—H
8.5~6.0	芳香 H：C_6H_5—H (Ar—H)
10.0~9.0	醛：—C(=O)—H
12.0~10.5	羧基 H：R—C(=O)—O—H
12.0~4.0	苯酚 H：C_6H_5—O—H
15.0~17.0	烯醇 H：—C=C—O—H

4. 化学环境相似的烷基，所连氢原子越多，屏蔽作用越强。δ 值的顺序为



次甲基>亚甲基>甲基

5. 电正性原子如 Si 将屏蔽氢原子。因此可知 TMS 的性质。

6. 和环丙烷的环相连的氢原子及位于芳香体系的 π 电子云上方的氢原子，所受屏蔽作用都很强。一些氢原子的 δ 值可能为负值。

7. 参与氢键的 H 原子，如 OH 和 NH，δ 值范围很宽，这取决于样品的浓度。氢键可减小屏蔽作用，因此，在不形成氢键的溶剂中，ROH 羟基 OH 信号(或 RNH_2 中 NH 信号)随样品浓度增加而移向低场，因为 ROH 分子的自身氢键增强。形成氢键过程中伴随有 H 原子在 ROH 和溶剂分子之间的交换，引起信号变宽。

问题 12.14　用表 12－3 来初步确定下列化合物中 H 的化学位移值：
(a)$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$；(b)$(CH_3)_2C=O$；(c)苯；(d)$O=CH-CH=O$。

解 ☞　(a) 1.7ppm；(b) 2.3ppm；(c) 7.2ppm；(d) 9.5ppm。

问题 12.15　给出下列各化合物中氢原子的种类数：(a)CH_3CH_3；(b)$CH_3CH_2CH_3$；(c)$(CH_3)_2CHCH_2CH_3$；(d)$H_2C=CH_2$；(e)$CH_3CH=CH_2$；(f)$C_6H_5NO_2$；(g)$C_6H_5CH_3$。

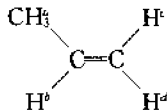
解 ☞　(a) 一类(全部等价)。

(b) 两类：$CH_3^aCH_2^bCH_3^a$。

(c) 四类：$(CH_3^a)_2CH^bCH_2^cCH_3^d$。

(d) 一类(全部等价)。

(e) 四类：



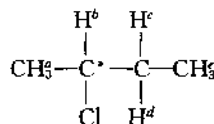
$=CH_2$ 上的两个 H 是不等价的，因为一个 H 和 CH_3 处于顺式构象，而另一个 H 则和甲基处于反式构象，用 X 代替 H^c 得到顺式非对映异构体，代替 H^d 得到反式非对映异构体。

(f) 三类：两个邻位，两个间位，一个对位。

(g) 从理论上讲，芳环上氢原子可分为三类，同(f)。实际上烷基对于芳环上的氢原子影响很小，它们可认为是等价的，故 $C_6H_5^aCH_3^b$ 中有两类氢原子。

问题 12.16　下列分子中有几类等价氢原子？(a)$CH_3CHClCH_2CH_2$；(b)p-$CH_3CH_2C_6H_4CH_2CH_3$；(c)$Br_2CHCH_2CH_2CH_2Br$。

解 ☞　(a) 五类，如下所示：



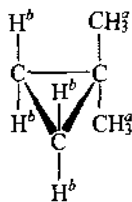
上式中，CH_2 上的两个 H 原子是不等价的，因为存在手性 C 原子。分别用 X 交换 H^c 和 H^d，得到两个非对映异构体；H^c 和 H^d 是非对映异构体 H 原子。

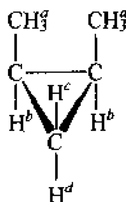
(b) 三类：苯环上的 4 个 H 是等价的，6 个甲基 H 原子是等价的，4 个亚甲基氢原子是等价的。

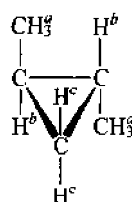
(c) 四类：$Br_2CH^aCH_2^bCH_2^cCH_2^dBr$

问题 12.17　二甲基环丙烷异构体中有几类氢原子？

解 ☞　二甲基环丙烷有 3 个异构体，将不同的和等价的氢原子作一标记。







1,1－二甲基环丙烷 (Ⅰ)　　顺－1,2－二甲基环丙烷 (Ⅱ)　　反－1,2－二甲基环丙烷 (Ⅲ)

在Ⅱ中，H^c 和 H^d 是不同的，因为 H^c 和 CH_3 是顺式构象，而 H^d 和甲基是反式构象。在Ⅲ中，CH_2 的两个 H 是等价的，它们分别和一个 CH_3 处于顺式构象和另一个 CH_3 处于反式构象。

相对峰面积；H 的数目

信号所覆盖的面积直接正比于产生该信号的等价 H 原子的数目。例如，化合物 $C_6H_5^aCH_2^bC(CH_3^c)_3$ 有 5 个苯环氢原子（a），两个苄位氢原子（b）和 9 个等价的 CH_3 氢原子（c），该化合物的 NMR 图谱有 3 个峰，对应这 3 种不同类型的 H 原子，它们是：（a）δ=7.1ppm（苯环 H），（b）δ=2.2ppm（苄位 H），（c）δ=0.9ppm（1°H）。峰下面的相对面积为：$a:b:c=5:2:9$。核磁共振仪可对峰面积进行积分：当没有信号时，它画一条水平线，当产生信号时，画线开始上行，信号结束画线又成水平。从一条水平线到另一条水平线的相对距离表示信号的相对面积。如图 12-10 所示，是一个典型的 NMR 图谱，给出了积分值。

问题 12.18　(a)由低分辨率 NMR 得到的 δ 值为 7.1，2.2，1.5 和 0.9ppm，推断化合物 C_9H_{12} 的结构。(b)给出该化合物各信号的相对峰面积。

解 ☞　(a) δ=7.1ppm 归属为苯环上的 H 原子，由分子式知还有另外 3 个 C 原子，它们可能和苯环相连。如下所示（假定是这样，因为是烷基苯，所有苯环 H 原子等价）：

(1) 有 3 个 CH_3 即三甲基苯，$(CH_3^a)_3C_6H_3^b$

(2) 一个 CH_3、一个 CH_2CH_3，即 $CH_3^aC_6H_4^bCH_2^cCH_3^d$

(3) 一个 $CH_2CH_2CH_3$，即 $C_6H_5^aCH_2^bCH_2^cCH_3^d$

(4) 一个 $CH(CH_3)_2$，即 $C_6H_5^aCH^b(CH_3^c)_2$

化合物(1)和(4)可以排除，因为它们分别给出 2 个和 3 个信号，而不是观察到的 4 个信号，虽然化合物(2)有 4 个信号，H^a 和 H^c 是不同的苄位 H 原子，化合物在 3.0～2.2ppm 区域内应有两个信号，而不是观察到的一个信号，因此(2)也可以排除。只有化合物(3)可给出 4 个信号，且化学位移与观察结果相符。

(b) 5：2：2：3

问题 12.19　分子式为 C_7H_8O 的哪种化合物，其 NMR 信号为 δ=7.3，4.4，3.7ppm，相对峰面积为 7：2.9：1.4？

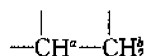
解 ☞　三种不同类型的 H 原子的相对峰面积用 1.4 除，变为 5：2：1。也就是说 δ=7.3 归属为 5 个 H 原子，δ=4.4 归属为 2 个 H 原子，δ=3.7 归属为 1 个 H 原子，H 原子总数为 8，这和分子式一致。δ=7.2 的 5 个 H 原子，为苯环氢原子，即存在 C_6H_5 结构。分子式的剩余部分由 CH_2OH 组成。δ=3.7 的 H 原子归属为 OH 中的 H 原子。δ=4.4 的两个 H 原子归属为苄位 H 原子，且是 OH 的 α 位。该化合物为 $C_6H_5CH_2OH$，苄醇。

问题 12.20　$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$ 的 NMR 图谱（质子磁共振）中给出化学位移为 3.4 和 3.2ppm，相应的峰面积比为 2：3，这些数字是否和所给结构相符？

解 ☞　是的，因为 CH_3 和 CH_2 是各自等价的，只出现两个信号，由于 O 原子的作用，两个信号都移向低场，CH_2 信号比 CH_3 信号向低场移动的更多。积分给出正确的 H 原子数比，2：3=4：6，实际氢原子产生的信号比。

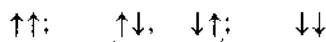
峰的分裂；自旋耦合

由于自旋耦合，对于确定的化学位移 δ，大多数 NMR 图谱的吸收峰为多重峰而不是单峰。为弄清产生耦合的原因，我们必须分析分子片段



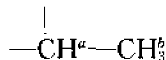
它存在于大多数类似分子中。H^b 的信号受到 H^a 的轻微影响，至于移向高场还是低场，取决于 H^a 的自旋磁矩方向和外加磁场方向是相反还是一致。因为分子中的氢原子 H^a 有一半自旋方向为↑，另一半为↓，因此 H^b 的信号裂分为双峰而不是单峰，这种作用是相互的，两个

H^b 氢原子也使 H^a 的信号发生裂分。H^b 氢原子存在 4 种可能的自旋状态：

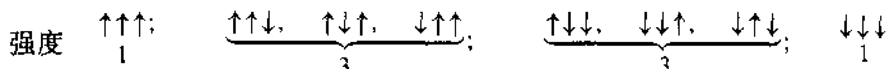


由于中间两种自旋状态作用相同，因此 H^a 的信号裂分为三重峰，相对强度为 1 : 2 : 1。

对于分子片段



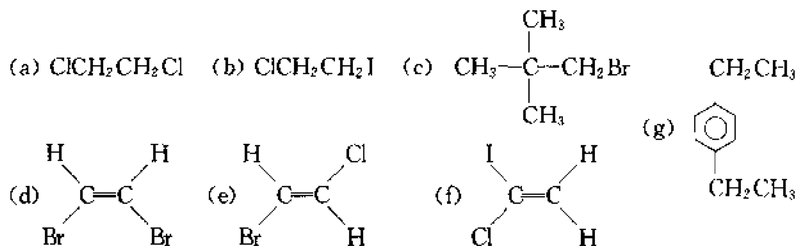
3 个 H^b 氢原子由于 H^a 的作用，裂分为双峰。H^a 则由于 H^b 的作用裂分为四重峰，其可能的自旋状态如下：



整个四重峰的积分为 1 个 H 原子。

不等价的氢原子相邻时，通常会产生自旋耦合作用，但不是绝对的。通常相邻 C 原子上有 n 个 H 原子作用一个 H 原子时，这个 H 原子的信号裂分为 $n+1$ 重峰。对称的多重峰属理想情况，实际中很少观察到。

问题 12.21　下列分子中哪些产生自旋耦合，如果发生裂分，给出每种 H 原子裂分的数目。



解 ☞　在(a)或(d)分子中不发生裂分，因为只有一种等价的 H 原子。分子(c)中也不发生裂分，因为相邻的 C 原子上无氢原子。分子(b)中两个氢原子不等价，分别裂分为三重峰($n=2, 2+1=3$)。分子(e)中两个 H 原子不等价，分别裂分为一个双峰。分子(f)中两个乙烯基 H 原子不等价，因为一个 H 原子和 Cl 处于顺式构象，而另一个 H 原子和 Cl 处于反式构象，分别裂分为一个双峰。这里两个相互作用的 H 原子和同一个 C 原子相连。化合物(g)分子中，苯环氢原子不发生耦合；两个等价的 CH_2 上的 H 原子由于和 CH_3 发生耦合裂分为四重峰；两个等价的 CH_3 上的 H 原子由于和 CH_2 发生耦合，裂分为三重峰。

问题 12.22　为什么 2-甲基丙烯分子中存在自旋裂分而 1-氯-2,2-二甲基丙烷分子中无自旋裂分？

解 ☞　参见图 12-5，在(d)中，H^a 比 H^b 移向更低场，因为 Cl 原子的吸电子能力大于 Br。在$(CH_3^a)_3C—CH_2^bCl$ 中，H^a 和 H^b 所在 C 原子不相邻，由于距离太远，不发生耦合。

在 2-甲基丙烯分子 $(CH_3^a)_2C=CH_2^b$ 中，尽管 H^a 和 H^b 所在 C 原子不相邻，但由于 C=C 双键较短，它们直接的距离较近，可产生耦合。

问题 12.23　画出下列分子的 NMR 图谱，并标出表示相对面积的阶梯曲线：(a)1,1-二氯乙烷；(b)1,1,2-三氯乙烷；(c)1,1,2,2-四氯乙烷；(d)1-溴-2-氯乙烷。

解 ☞　见图 12-5。

问题 12.24　F 原子和 H 原子之间的自旋耦合与 H 原子和 H 原子之间的自旋耦合相同。预测 2,2-二氟丙烷的 NMR 图谱的裂分情况。

解 ☞　在 $CH_3^aCF_2CH_3^a$ 中，两个 F 原子使 H^a 的信号裂分为三重峰，相对大小为 1 : 2 : 1。当改用特殊探头检测时，F 原子信号将为 7 重峰。

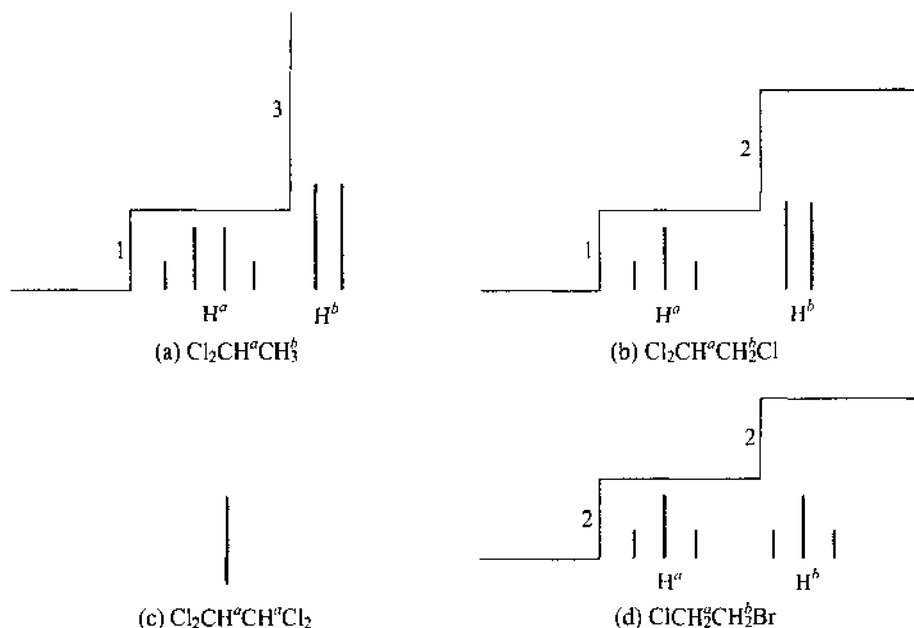
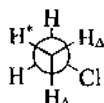


图 12-5

问题 12.25 在质子的 NMR 图谱中，氘原子不产生信号，且不与相邻的质子发生自旋裂分。这样也可以认为 D 原子不存在。CH_3CH_2Cl 和 CH_3CHDCl 的 NMR 图谱有什么不同？

解 ☞ CH_3CH_2Cl 的 NMR 图谱给出 $2H^a:3H^b$ $X—CH_2^aCH_3^b$，在 $CH_3^bCH^bDCl$ 的 NMR 图谱中，双峰归属为 H^a，在较低场，四重峰归属为 H^b。

问题 12.26 CH_3CH_2Cl 分子稳定的反式构象中 CH_3 的 3 个 H 原子不等价：H^* 处于 Cl 原子的对位，而 $H_\triangle$ 原子则处于 Cl 的旁位。为什么 H^* 不产生和 $H_\triangle$ 不同的 NMR 信号（相反，三个 H 原子产生等价的三重峰）？



解 ☞ 因为围绕 C—C 键的旋转是非常迅速的，而核磁共振仪的检测速度相对很慢。因此核磁共振仪只能检测到平均结果，CH_3 中的 3 个氢原子是完全相同的，它们各有 1/3 概率处于对位，2/3 的概率处于旁位。

问题 12.27 用构象解释为什么 2,2,6,6-四氘代环己基溴的 NMR 图谱中有一个信号在低温时转变为两个较弱的信号？

解 ☞ 由于环体不停地从一种椅式构象向另一种椅式构象转变，Br—C—H 中的质子也使其构象由直立式转变为平伏式（图 12-6）。直立式 H 原子和平伏式 H 原子的化学位移不同。但在室温时，环体的翻转很快，仪器检测不出其变化，只得到平均结果。在低温时，这种翻转很慢，仪器可以检测到不同的 Hax 和 Heq 信号。采用 D 原子取代的目的是确保所研究的 H 原子信号为单峰。

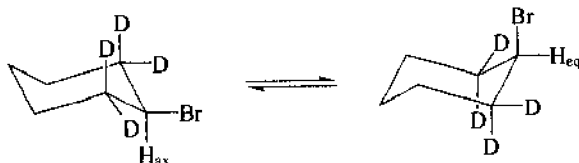


图 12-6

耦合常数

图 12－7 是 CH_3CH_2Cl 的 NMR 图谱的简化图，垂线表示每个峰。

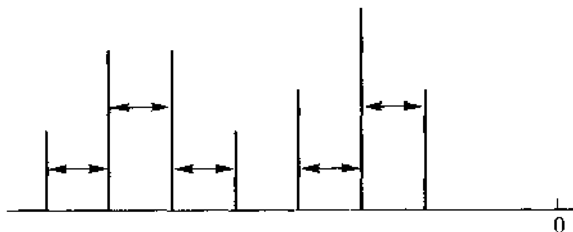


图 12－7

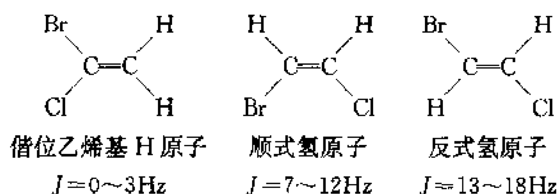
多重峰中，峰与峰之间的距离为一常数，也就是说，每个耦合峰之间的距离为一常数。这一常数取决于 H_0，我们称之为耦合常数 J，单位为 Hz。耦合常数值依赖于耦合氢原子的结构关系，因此成为很有价值的结构判断工具。一些典型的耦合常数列于表 12－4。

表 12－4

H 原子类型	J/Hz	H 原子类型	J/Hz
H—C—C—H(C—C 键自由旋转)	~7	=C(H)(H)	0~3
H(C=C)H 反式	13~18	苯环 H 原子	
H(C=C)H 顺式	7~12	邻位	6~9
		间位	1~3
		对位	0~1

问题 12.28 化合物 C_2H_2BrCl 的 NMR 图谱中有两个双峰，$J=16Hz$。利用表 12－4，推断其结构。

解 ☞ 两个双峰的耦合常数值有 3 种可能性：



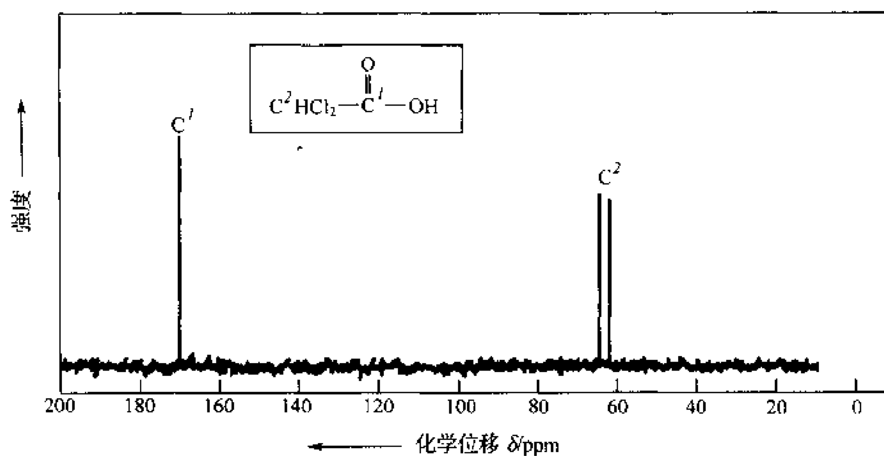
偕位乙烯基 H 原子　　顺式氢原子　　反式氢原子

$J=0\sim3Hz$　　$J=7\sim12Hz$　　$J=13\sim18Hz$

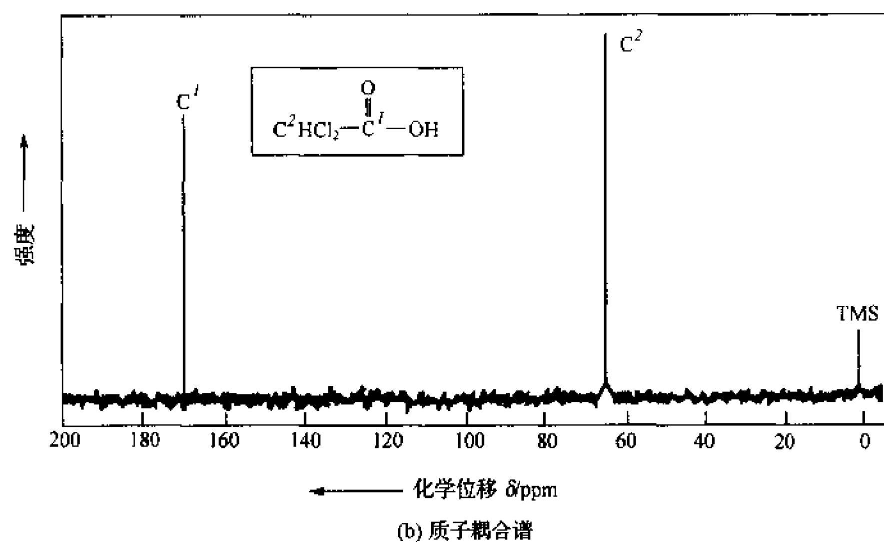
反式构象更符合所测数据。

12.5 ^{13}C 核磁共振谱(CMR)

虽然 ^{12}C 没有 NMR 活性，但其同位素 ^{13}C 是有 NMR 活性的，因为它含有奇数个质子，其天然丰度为 1%。现代技术——**Fourier(傅里叶)变换波谱学**的广泛应用使得仪器能够检测到浓溶液中这种同位素的信号。由于 ^1H 和 ^{13}C 的吸收频率不同，因此 ^{13}C 谱中不会出现质子信号。然而，相连的 H 原子和 ^{13}C 之间都存在自旋耦合(**质子耦合**)。前面讲述的 $n+1$ 规则同样适合于 H 原子和相连 C 原子的 ^{13}C－H 耦合。这样，$^{13}CH_3$ 中的 ^{13}C 原子显示为四重峰。为了避免这种耦合，我们可以得到质子去耦谱，其中每个不同的 ^{13}C 都显示出一个很尖的单峰。质子耦合谱和质子去耦谱都很重要。由去耦谱可得出分子中不同 ^{13}C 的数目，耦合谱则可确定出和 ^{13}C 相连的 H 原子数目。图 12－8 为二氯乙酸($CHCl_2COOH$)的(a)质子耦合谱和(b)质子去耦谱。每个 ^{13}C 原子都有特定的化学位移 δ，如表 12－5 所示。注意 $^{13}C{=}O$ 中的 ^{13}C 原子的吸收峰位于最低场，芳环的 ^{13}C 原子位于较高场。积分峰面积可得到每个峰所代表的 ^{13}C 的相对数目，如图 12－9 所示。该图为 p-$BrC_6H_4COCH_3$ 的 ^{13}C 谱。



(a) 质子耦合谱



(b) 质子耦合谱

图 12 - 8

表 12 - 5

^{13}C 的类型	δ/ppm	^{13}C 的类型	δ/ppm	^{13}C 的类型	δ/ppm	^{13}C 的类型	δ/ppm
C-I	0~40	CH_3	8~30	≡C	65~85	C=O	170~210
C-Br	25~65	CH_2	15~55	=C	100~150	(苯环)	110~160
C-Cl	35~80	CH	20~60	C—O	40~80	C—N	30~65

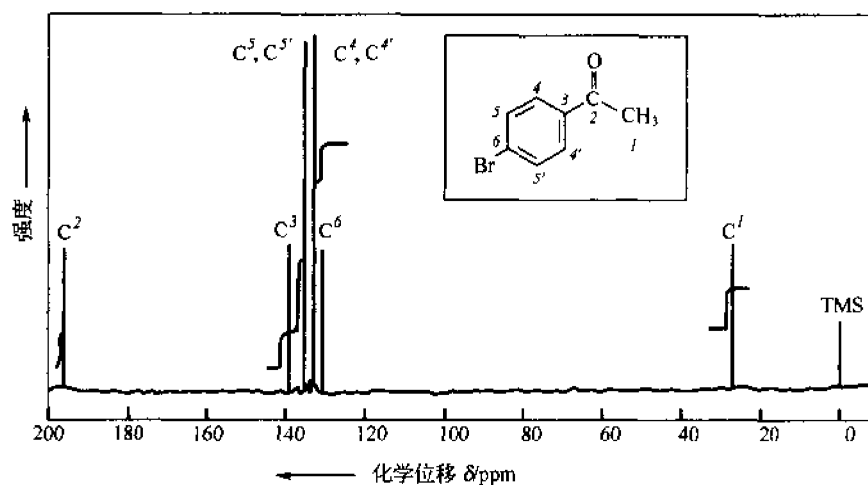


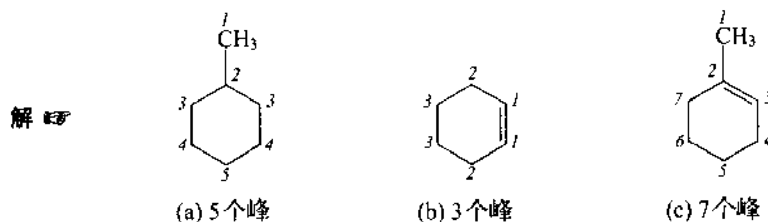
图 12 - 9

问题 12.29　为什么观察不到相邻的两个^{13}C原子之间的自旋耦合？

解☞　因为这种同位素的天然丰度很低，两个^{13}C原子之间相连实际上是不存在的。然而，如果一个化合物全由^{13}C合成，则可观察到其耦合。

问题 12.30　化合物：(a)甲基环己烷；(b)环己烯；(c)1-甲基环己烯的去耦谱有几个峰？

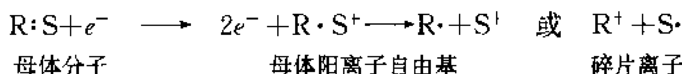
解☞



(a) 5个峰　　(b) 3个峰　　(c) 7个峰

12.6　质谱

在足够的能量作用下，分子可失去一个电子生成阳离子自由基，然后再发生裂解。正是因为这个过程，质谱成为推断结构的有用工具。很低浓度的气态母体(RS)分子在高能电子束(e⁻)的作用下，可发生电离，而且一定数量的母体阳离子自由基(RS^+)会发生裂解



$$R{:}S+e^- \longrightarrow 2e^-+R\cdot S^+ \longrightarrow R\cdot+S^+ \quad 或 \quad R^++S\cdot$$

母体分子　　母体阳离子自由基　　碎片离子

生成其他阳离子和中性物质。碎片离子可以进一步裂解生成更小的阳离子和中性物质。质谱图中，尖峰的m/e值(质核比)就表示不同阳离子的m/e值。峰的相对高度(强度)表示阳离子的相对丰度。大部分阳离子所带电荷为+1，因此大多数峰的m/e值就是阳离子的质量。生成稳定阳离子的裂解反应更容易发生，丰度最高的阳离子就是最稳定的阳离子。

质谱中衡量强度的标准是以最强的峰为基准，称为基峰，规定基峰强度为100。如果只有少数母体分子发生裂解，并非典型情况，可以母体阳离子作为基峰。

除非所有的母体离子都发生裂解，这种情况很少发生，在质谱中得到的最大m/e值就是母体分子的分子量。这一普遍规律忽略了母体中天然同位素的存在。有机分子中含有^{13}C的概率为1.11%，含有两个^{13}C的概率将很小很小，因此，质谱仪可检测到很小的$m_{RS}+1$峰，即含有^{13}C的母体分子。在分子中发现^2H的概率为零。

碎片阳离子，尤其是稳定的碎片阳离子，其质量和可能的结构是推断原分子结构的主要线索。然而阳离子的重排使得推断原分子结构变得复杂化。

物质的质谱和其他图谱一样，都是物质特有的性质，可用来确定已知和未知化合物。

问题 12.31　(a)推断已知含有C和H原子且阳离子的m/e值为下列数值的基团的分子式：(i)43，(ii)65，(iii)91(假定$e=+1$)；(b)写出含有C、H和N原子，阳离子的m/e值为下列数值的基团的分子式：(i)43，(ii)57(假定$e=+1$)。

解☞　(a) m/e值除以12，可得到C原子的数目，剩余质量为H原子的。(i)$C_3H_7^+$，(ii)$C_5H_5^+$，(iii)$C_7H_7^+$。

(b) (i)如果含有1个N原子，减去14，剩余质量数为29，意味着含有2个C原子，因此其分子式为$C_2H_5N^+$。如果含有2个N原子，则为$CH_3N_2^+$；(ii)$CH_3N_3^+$，$C_2H_5N_2^+$或$C_3H_7N^+$。

问题 12.32　(a)烃类化合物的分子离子(RS^+)的m/e值能为奇数吗？(b)如果RS^+只含有C、H和O原子，它的m/e值既可以是奇数，也可以是偶数吗？(c)如果RS^+只含有C、H和N原子，其m/e值既可以是奇数，也可以是偶数吗？(d)为什么$m/e=31$的离子不可能是$C_2H_7^+$？它是什么？

解☞　(a) 不能。烃类化合物和它们的母体离子，必须含有偶数个H原子，例如：C_nH_{2n+2}，C_nH_{2n}，C_nH_{2n-2}，C_nH_{2n-6}等。因为C原子的质量为偶数(12)，所以m/e值必须是偶数。

(b) 分子式中引入O原子并不改变C和H原子的比例。因为O原子质量为偶数(16)，由C、H和O原子组成的RS^+的质量也是偶数。

(c) 每引入一个 N 原子($m=14$)，需要增加一个 H 原子($C_nH_{2n+3}N, C_nH_{2n+1}N, C_nH_{2n-1}N$)。因此如果 N 原子为奇数，氢原子数也为奇数，$m/e$ 值也就为奇数。如果 N 原子数为偶数，就需要偶数个 H 原子，因此 m/e 值也为偶数。这些叙述仅适用于母体离子，不适合于碎片离子。

(d) 碳原子数为 2 的化合物含有 H 原子的最大数量为 6(C_2H_6)。可能的结构有：$CH_3O^{\cdot}$ 和 $CH_5N^{\cdot}$。

问题 12.33　写出下列变化的方程式，其中每个碎片离子用电子-圆点式表示，并解释之。

(a) 异丁烷，典型的支链烷烃，RS^+ 峰的强度比 n-丁烷的低，后者为典型的直链烷烃；

(b) 所有 1°醇，RCH_2CH_2OH，都有 $m/e=31$ 这个主要碎片离子；

(c) 所有 $C_6H_5CH_2R$ 型烃类化合物，都有 $m/e=91$ 这个主要碎片离子；

(d) $H_2C=CHCH_2R$ 型烯烃化合物都有 $m/e=41$ 这个主要碎片离子；

(e) 醛 R—C(H)=O 具有很强的$(m/e)_{RS}-1$ 和 $m/e=29$ 峰。

解 ☞　(a) C—C 键的断裂比 C—H 的断裂更容易。对于异丁烷，RS^+ 裂解后产生 2° R^+，

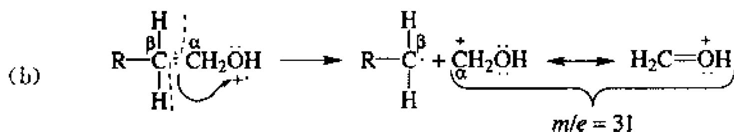
$$(H_3C)_2\overset{H}{C}\vdots CH_3 \longrightarrow (H_3C)_2\overset{H}{C}^+ + \cdot CH_3$$

它比 n-丁烷生产的 1° R^+ 更稳定。

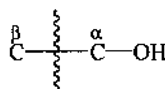
$$H_3C\overset{H}{\underset{H}{C}}\vdots\overset{H}{\underset{H}{C}}CH_3 \longrightarrow H_3C\overset{H}{\underset{H}{C}}^+ + \cdot CH_2CH_3$$

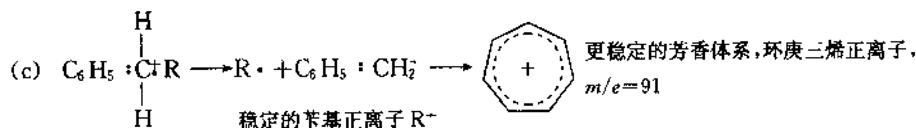
因此异丁烷的 RS^- 比 n-丁烷的 RS^+ 更容易裂解，存在的异丁烷的 RS^+ 的量也就较少。所以典型支链烷烃异丁烷的 RS^+ 的丰度小于 n-丁烷的 RS^+ 的丰度。

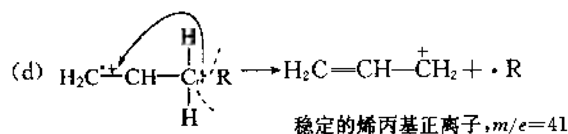
(b)

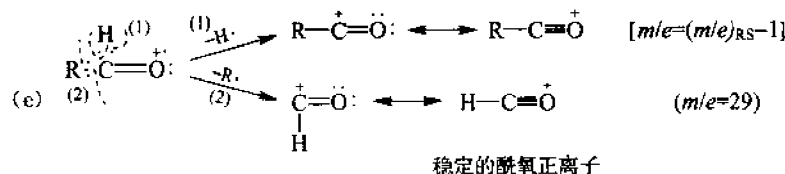


A—C^+—和 O 原子相连时，由于 π 键的离域(共振)而更加稳定。醇类物质的 RS^+ 通常发生 C_α—C_β 键的断裂。









问题 12.34　为什么质谱分析的母体化合物的样品量少于 1mg?

解 ☞　分子数少可以减少分子间的相互碰撞和碎片之间的反应。碎片之间的相互结合，可

能产生质量数大于 RS^+ 的离子，从而难以确定分子量[1]。另外裂解方式也将复杂化。

问题 12.35 写出化合物 $C_{10}H_{12}O$ 的结构，其质谱图给出如下 m/e 值：15、43、57、91、105 和 148。

解☞ m/e 值 15 对应 $^+CH_3$，由于 43－15＝28，正好是 C＝O 的质量，所以值 43 说明化合物中含有 CH_3CO。最大值 148 为分子量。从 148 中减去一个乙酰基(m/e＝43)得 105，这一质量数在质谱图中也有。比 105 小的峰是 91，它们相差 14，推断 CH_3CO 和一个 CH_2 相连。这样得到 CH_3COCH_2，其质量为 57。148－57＝91，正好解释产生 91 峰的原因，这个峰可能为 $C_7H_7^+$，其前体是稳定的苄基正离子 $C_6H_5\overset{+}{C}H_2$，化合物的结构为：

$$CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

问题 12.36 如何利用质谱区别三种不同的氘代甲乙酮？

(1)$DCH_2CH_2COCH_3$，(2)$CH_3CH_2COCH_2D$，(3)$CH_3CHDCOCH_3$。

解☞ 每一种化合物所有预期的峰都列于表 12－6，各自的峰组都不相同。

表 12－6

m/e	$DCH_2CH_2COCH_3$	$CH_3CH_2COCH_2D$	$CH_3CHDCOCH_3$
15	CH_3^+	CH_3^+	CH_3^-
16	DCH_2^+	DCH_2^+	—
29	—	$CH_3CH_2^+$	—
30	$DCH_2CH_2^+$	—	CH_3CHD^+
43	CH_3CO^+	—	CH_3CO^+
44	—	DCH_2CO^+	—

补充问题

问题 12.37 将下列光谱仪与其所能提供给化学家的信息种类配对：

1. 质谱　　A 官能团
2. 红外　　B 分子量
3. 紫外　　C 质子环境
4. 核磁共振　　D 共振程度

解☞ 1. B，2. A，3. D，4. C。

问题 12.38 为什么有颜色的有机化合物具有离域的共轭体系？例如 β-胡萝卜素(从胡萝卜中分离得到的橙色色素)。

解☞ 含有离域共轭体系的分子中电子离域效应很强，使得 HOMO 和 LUMO 的能量差大大减小，这样，在发生 HOMO→LUMO 的电子跃迁时，就可吸收频率较低(波长较长)的可见光。

问题 12.39 (a)说明苯可吸收 254nm 的紫外光，而苯酚可吸收 280nm 的紫外光；(b)和苯相比，1,3,5－己三烯的吸收波长应位于何处？

解☞ (a) O原子的 p 轨道上有一对 n 电子，它可和苯的环状 π 键体系重叠，从而增加了电子的离域程度，使发生 HOMO→LUMO 跃迁所需能量降低。因此，苯酚吸收较长波长的光。

(b) 己三烯的最大吸收波长 λ_{max}＝275nm，由于苯环的 π 键体系的能量低于己三烯的线性 π 键体系的能量，所以苯吸收波长更短的光。

问题 12.40 环己烷和环己烯的 IR 图谱有何区别？

解☞ 环己烯分子有一个 C—H 伸缩振动在 $3000cm^{-1}$ 以上(C_{sp^2}—H)，环己烷中所有 C—H 伸缩振动都在 $3000cm^{-1}$ 以下(C_{sp^3}—H)，环己烯在 1650 cm^{-1} 处有 C＝C 的伸缩振动。

---

1) 按最新国家标准，应称为相对分子质量。为了保持原书风格，中文译本保留了"分子量"这种用法。

问题 12.41　某化合物含有 C、H、O 和 N 原子，质谱给出其最大 m/e 值为 121；红外吸收为 700，750，1520，1680 和 3100 cm^{-1}各吸收峰及 3440 cm^{-1}处有一双峰，试推断该化合物的合理结构。

解 ☞　分子量为 121，由于分子量为奇数，一定含有奇数个 N 原子[参见问题 12-32(c)]。红外图谱显示存在下列基团：

1520 cm^{-1}：芳环（范围 1450～1600 cm^{-1}）

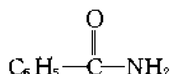
1685 cm^{-1}：酰胺 —CO—N(—) 上 C═O 的伸缩振动（范围 1630～1690 cm^{-1}）

3100 cm^{-1}：芳香 C—H 键（范围 3000～3100 cm^{-1}）

3440 cm^{-1}：胺或酰胺中的—N—H 键（范围 3300～3500 cm^{-1}）

700，750 cm^{-1}：单取代苯基。

双峰归属为 N—H 键的对称和不对称伸缩振动，意味着存在 NH_2。将上述各部分综合在一起，我们推断该化合物为苯甲酰胺，



问题 12.42　水杨酸甲酯 $o\text{-}HOC_6H_4COOCH_3$ 的红外吸收有：3300，1700，3050，1540，1590 和 2990 cm^{-1}，将上述吸收峰与下列结构关连起来：(a)CH_3；(b)C═O；(c)环上的 OH 基；(d)芳香环。

解 ☞　(a)2990 cm^{-1}；(b)1700 cm^{-1}；(c)3300 cm^{-1}；(d)3050，1540，1590 cm^{-1}。

问题 12.43　计算化合物的最大吸光系数 ϵ_{max}，其最大吸光度 $A_{max}=1.2$，溶液盒厚度(l)为 1.0cm，溶液浓度为 0.076g/L。该化合物的质谱图中，最大 m/e 值为 100。

解 ☞　相对分子质量为 100g/mol，因此，$c=7.6\times10^{-4}$ mol/L

和
$$\epsilon_{max}=\frac{A_{max}}{c\cdot l}=\frac{1.2}{(7.6\times10^{-4})(1.0)}=1600$$

问题 12.44　甲醇是紫外测试的良好溶剂，却不能用于红外测试，为什么？

解 ☞　甲醇对紫外线的吸收波长为 183nm，低于 190nm，在大多数紫外光谱上，低于 190nm 的波长都被删去，因此不影响被测物的吸收光谱。但其红外图谱在多数区域都出现宽峰，因此不能用作溶剂。红外测试应使用干扰谱带很少的溶剂，如 CCl_4 和 CS_2 等。

问题 12.45　化合物 C_3H_6O 包含一个 C═O 基。如何利用 NMR 判断这一化合物是醛还是酮？

解 ☞　如果是醛，这个化合物为 CH_3CH_2CHO，存在三个多重峰，而且一个低场信号($\delta=9\sim10$ppm)对应醛基上的氢原子。如果是酮，则为$(CH_3)_2CO$，只有一个单峰。

问题 12.46　二氯丙烷的 NMR 图谱中，有一个 5 重峰和一个强度为 5 重峰两倍的三重峰，后者位于较低场。其结构是 1,1-，1,2-，1,3-或 2,2-二氯丙烷中的哪一个呢？

解 ☞　我们可以预计有如下的信号：

1,1-二氯丙烷，$Cl_2CH^aCH_2^bCH_3^c$：一个三重峰(H^c)；一个复杂的多重峰(H^b)位于较低场；一个三重峰(H^a)，位于最低场；

1,2-二氯丙烷，$ClCH_2^aCH^bClCH_3^c$：双峰(H^c)；另一个双峰(H^a)位于较低场；复杂的多重峰(H^b)，位于最低场；

1,3-二氯丙烷，$ClCH_2^aCH_2^bCH_2^aCl$：一个五重峰(H^b)，一个三重峰(H^a)位于低场；

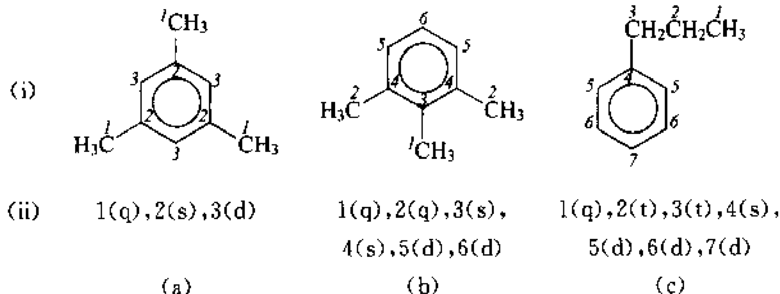
2,2-二氯丙烷，$CH_3^aCCl_2CH_3^a$：一个单峰(H^a)。

故这个化合物应为 1,3-二氯丙烷。

问题 12.47　分析(a)1,3,5-三甲基苯，(b) 1,2,3-三甲基苯，(c)正丙基苯的^{13}C NMR 耦合图谱，(i)写出每个化合物的结构，并用数字 1，2……等标出不同类型的 C 原子；(ii)用字母 s、d、t、q 标出每个峰的分裂情况，s 代表单峰、d 代表双峰、t 代表三重峰、q 代表四重峰。

解 ☞

(i)



	(a)	(b)	(c)
(ii)	1(q)，2(s)，3(d)	1(q)，2(q)，3(s)，4(s)，5(d)，6(d)	1(q)，2(t)，3(t)，4(s)，5(d)，6(d)，7(d)

问题 12.48　判断下列叙述是否正确，并解释之：(a)对映体 Br—C(C_2H_5)(H)—CH_3 和 CH_3—C(C_2H_5)(H)—Br 的红外光谱图相同；(b)在(a)中两对映体的 NMR 图谱也相同；(c)1-己烯的红外吸收峰数大于紫外吸收峰数；(d)和 CH_3CH_2CHO 相比，化合物 $H_2C=CHCHO$ 的 $n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁移向短波(蓝移)。

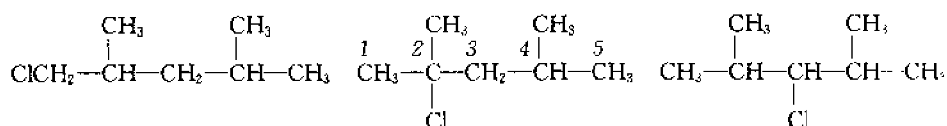
解 ☞　(a)和(b)正确。互为对映体的两个化合物，具有同样的振动方式和同样的质子共振。

(c)正确。红外光谱吸收峰对应所有键的伸缩和弯曲振动，而紫外吸收光谱吸收峰只对应 π 电子的激发。

(d)错。$n\rightarrow\pi^*$ 电子跃迁移向长波(红移)，因为 $H_2C=CHC(H)=O$ 为共轭体系。

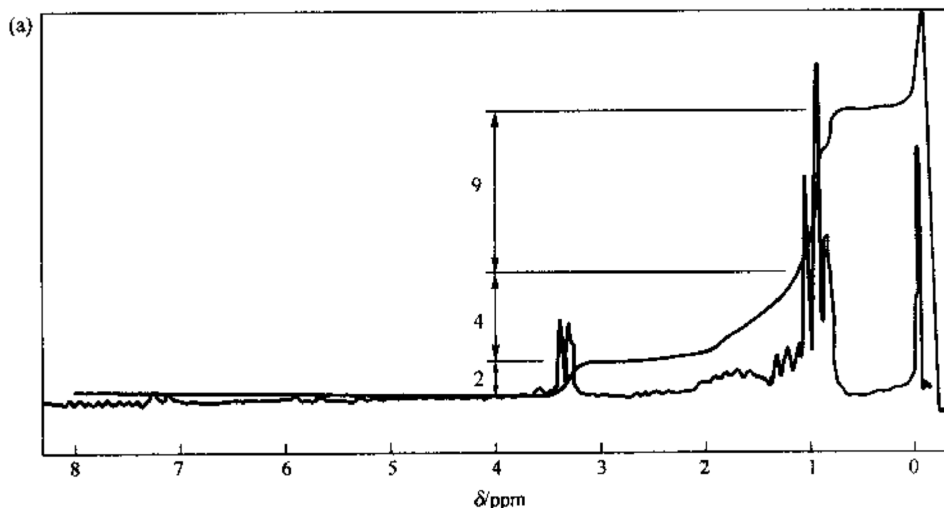
问题 12.49　确定图 12-10 所示 NMR 图谱所对应的正确的 2,4-二甲基戊烷的一氯化产物($C_7H_{15}Cl$)的结构，并加以验证。注意图谱中所示的积分数值。

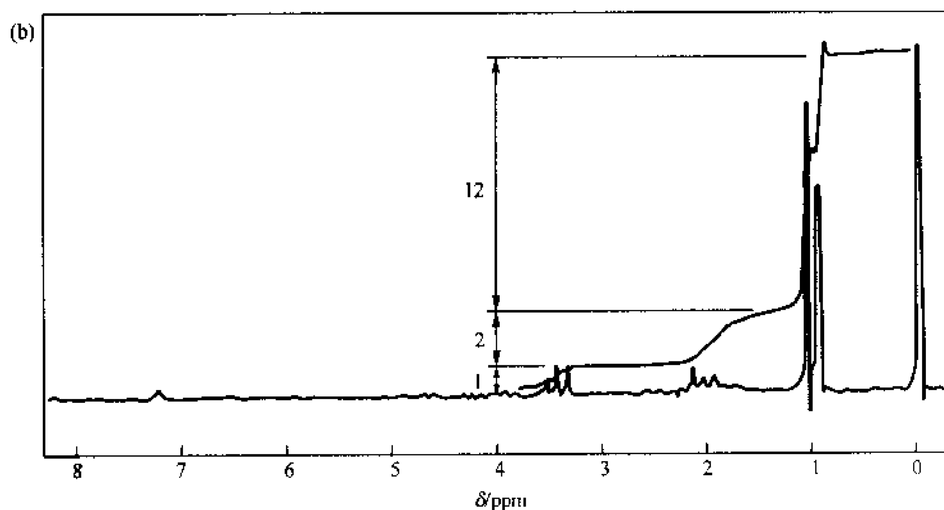
解 ☞　三种可能结构为



1-氯-2,4-二甲基戊烷(Ⅰ)　2-氯-2,4-二甲基戊烷(Ⅱ)　3-氯-2,4-二甲基戊烷(Ⅲ)

最好的线索是：最低场的信号归属为离 Cl 原子最近的 H 原子。在图谱(a)中，位移 δ 最大的峰为双峰，积分值为 2 个 H，对应结构Ⅰ($ClCH_2$—)。最高场的 3 个甲基上的 9 个 H 原子及位于它们中间的 4 个 2°和 3°H 原子进一步确证了上述推断。





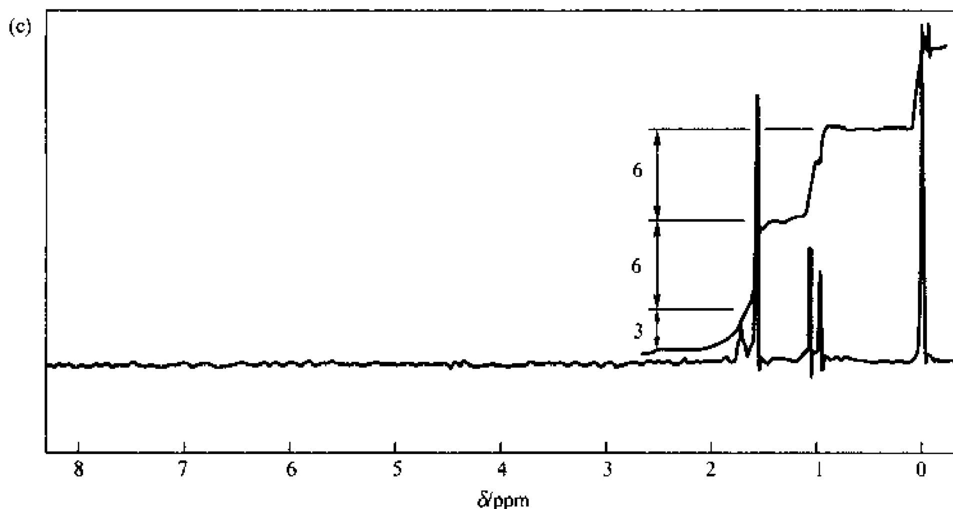
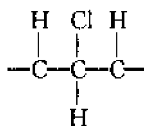


图 12 - 10

在图谱(b)中，最低场信号为三重峰，1 个 H，对应结构(Ⅲ)：



另外，最高场信号为双峰，由 3°H 的耦合作用所致。积分值表明有 12 个 H，即对应 4 个 CH_3 上的 H 原子。剩下来的是结构(Ⅱ)对应图谱(c)。最低场的不规则信号，积分值表明有 3 个 H，分别对应 C^3 和 C^4 上的 2 个 2°H 和 1 个 3°H。最高场的二重峰，是由 C^4 上的 3°H 裂分所致。积分值表明有 6 个 H，对应 C^4 上两个等价的 CH_3。C^2 上的两个 CH_3(6 个 H)对应化学位移 δ 数据介子中间的单峰。

问题 12.50　某化合物的波谱数据如图 12 - 11，表 12 - 7 和图 12 - 12 所示，且假定分子中含有一个氧原子，不吸收波长大于 180 nm 的紫外光，试推断其结构。

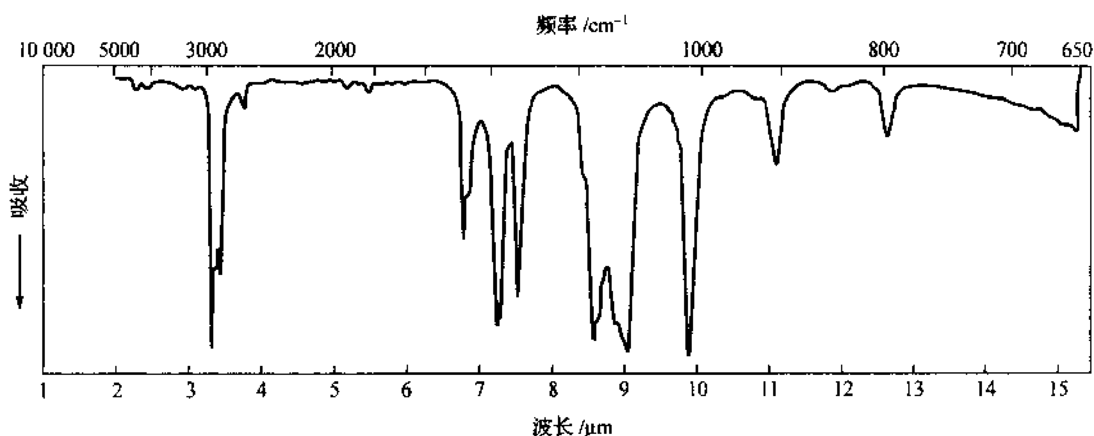


图 12 - 11　红外光谱

表 12 - 7　质谱

m/e	26	27	29	31	39	41	42	43	44	45	59	87	102
相对强度，相对基峰的百分数	3	18	6	4	11	17	6	61	4	100	11	21	0.63

解 ☞　从质谱我们可知，RS^+ 的分子量为 102。C 和 H 组成部分的质量为 102－16(代表氧 O)＝86。除以 12 得出含有 6 个 C 原子，剩余的 14 为 14 个 H。分子式为 $C_6H_{14}O$(如果选择 7

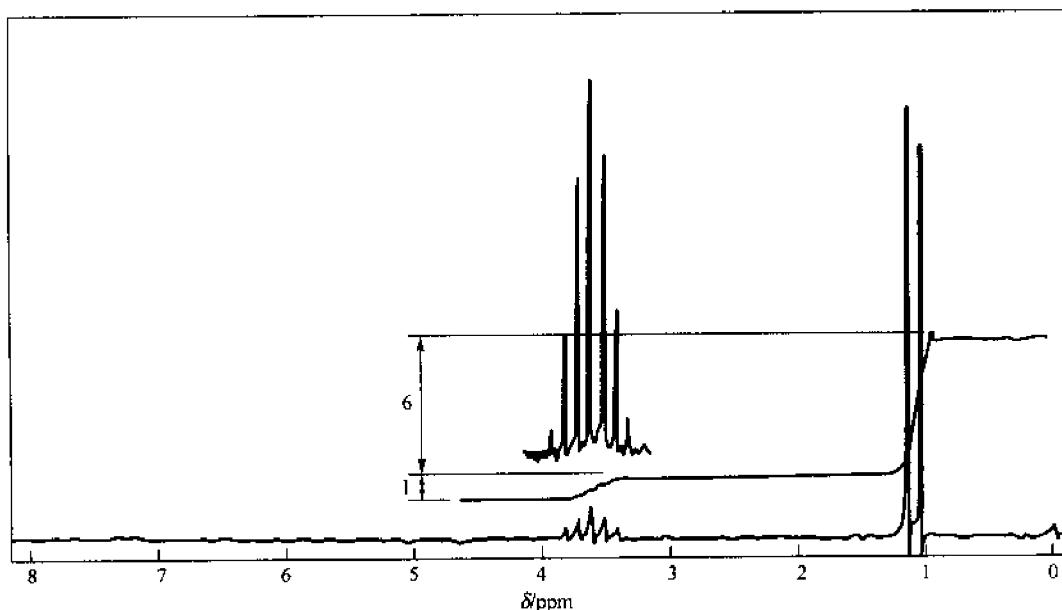


图 12 - 12　NMR 谱($CDCl_3$)

个 C,我们将得到分子式 C_7H_2O,这种结构是不存在的)。该化合物的不饱和度为零。这一事实和它不吸收 180 nm 以上紫外光的假设一致(但未被证明)。注意 3000cm^{-1} 以上没有 C—H 伸缩振动(H—C_{sp^2} 或 H—C_{sp}),因此 O 必须以 C—O—H(醇)的形式或 C—O—C(醚)的形式出现。红外图谱中 3300～3600 cm^{-1} 处无吸收峰,可排除 O—H 的存在。约 1110 cm^{-1} 处的强吸收带,对应 C—O 伸缩振动。NMR 图谱清晰地给出了 R—O—R 中烷基的结构。低场的七重峰(见放大信号)和高场的双峰的积分比为 1∶6,这种分布是典型的 $CH(CH_3)_2$ 碎片。两个 R 基都为异丙基,所有没有其他信号。该化合物为 $(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$。质谱中最重要的峰也和我们的推断一致:$m/e=102-15(CH_3)=87$,即 $(CH_3)_2CHO\overset{+}{C}HCH_3$;43 是 $(CH_3)_2\overset{+}{C}H$;41 为由碎片 $(CH_3)_2CH$ 生成的烯丙基正离子 $CH_2=CH-\overset{+}{C}H_2$。丰度最大的吸收峰,$m/e=45$,可能来自碎片离子的重排。其分子式可能为 C_2H_5O。这个峰的存在使我们确信分子中 O 原子的存在,因为仅由 C 和 H 组成的碎片 $C_3H_9^+$ 是不存在的。

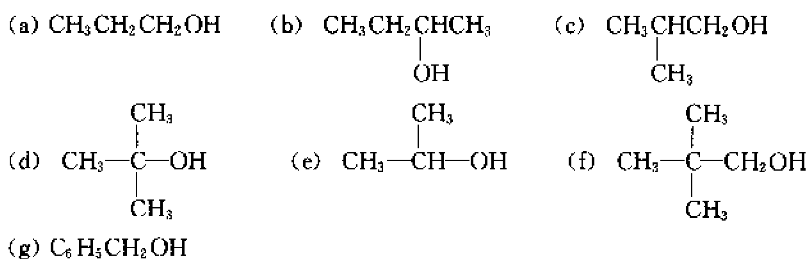
第13章 醇和硫醇

A. 醇

13.1 命名与氢键

ROH是醇，而ArOH是酚(第19章)。一些醇有俗名，通常由OH所连的烷基的名称和"醇"字组成。例如：乙醇，C_2H_5OH。更常用的是IUPAC命名法，即以后缀"-ol"代替"Alkane"中的"e"，表示OH。和OH相连的最长的碳链作为母体，和OH相连的C原子称为甲醇碳。

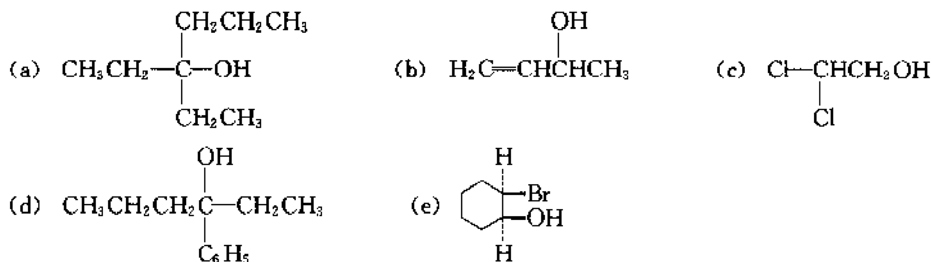
问题13.1 给出下列醇的俗名，并按1°、2°和3°醇给它们分类。



(g) $C_6H_5CH_2OH$

解 (a) n-丙醇，1°；(b)仲丁醇，2°；(c)异丁醇，1°；(d)叔丁醇，3°；(e)异丙醇，2°；(f)新戊醇，1°；(g)苄醇，1°。

问题13.2 根据IUPAC命名法给下列醇命名。



解 (a)3-乙基-3-己醇；(b)3-丁烯-2-醇；(c)2,2-二氯乙醇；(d)3-苯基-3-己醇；(e)顺-2-溴环己醇。

注意IUPAC命名法中，OH的编号应小于C═C或Cl。

问题13.3 解释下列现象：(a)丙醇的沸点高于相应的烃类化合物；(b)丙醇与丙烷、丁烷不同，可溶于水；(c)n-己醇不溶于水；(d)二甲醚(CH_3OCH_3)和乙醇(CH_3CH_2OH)具有相同的分子量，然而二甲醚的沸点(-24℃)低子乙醇(78℃)。

解 (a) 因为丙醇分子间可形成氢键 $C_3H_7-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}\cdots H-\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{O}}$ 。此外，偶极-偶极的相互作用也有一定的影响。

(b) 丙醇可与H_2O形成氢键：$C_3H_7-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}\cdots H-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{O}}$

(c) 随着R基团增大，ROH的性质更接近于烃类。H_2O和n-己醇几乎不形成氢键。当C原子数和OH数的比大于4时，醇几乎不溶于水。

(d) 醚CH_3OCH_3分子中，氧原子O上无H原子，不能形成氢键。只存在很弱的偶极-偶极作用。

问题13.4 反式和顺式-1,2-环戊二醇的红外光谱在3450～3570cm^{-1}区域内有一个宽的吸收带，而在稀的CCl_4溶液中，顺式异构体的这个谱带保持不变，而反式异构体的

这个谱带却移向高频，并且变得尖锐。试说明这种区别。

解 ☞　顺式异构体的 OH 参与形成分子内氢键，如图 13-1(a)所示，它不受稀释的影响。在反式异构体中，氢键为分子间氢键，如图 13-1(b)所示，稀释后这些氢键被破坏，因此宽的谱带消失，而代之以处于高频的、尖锐的 OH 吸收带。

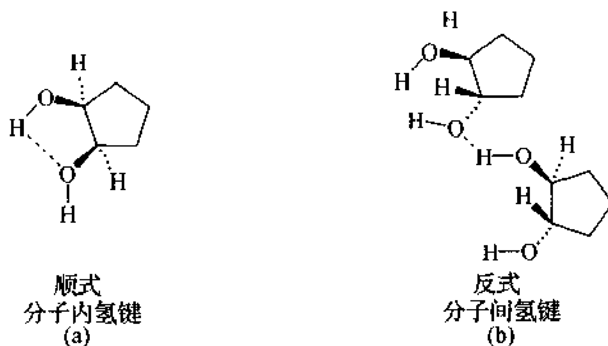
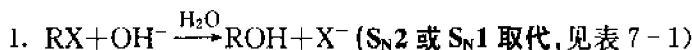


图 13-1

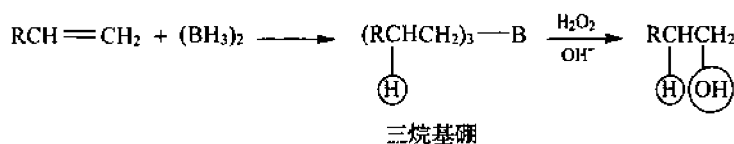
13.2　制备


1. $RX+OH^- \xrightarrow{H_2O} ROH+X^-$ (**S_N2 或 S_N1 取代**，见表 7-1)

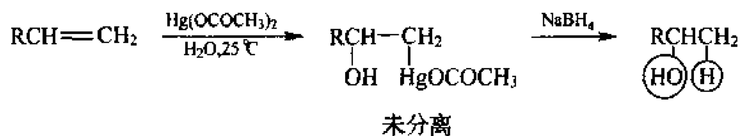
2. 烯烃水合 [见问题 6.19(d)]

3. 烯烃的硼氢化氧化 [见问题 6.19(f)]

在 OH^- 存在下，用 H_2O_2 作用烷基硼，结果 OH 取代了 —B— 。最终 H—OH 和烯烃的加成是顺式加成，反马氏规则，而且不发生重排。



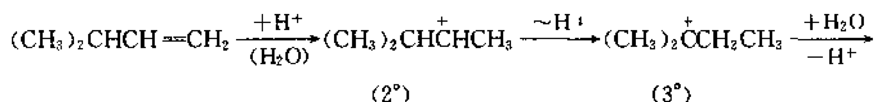
4. 烯烃的羟汞化-脱汞化



H—OH 的净加成反应符合马氏规则，而且不发生重排。

问题 13.5　写出 $(CH_3)_2CHCH═CH_2$ 和下列试剂反应所得产物的结构，并按 IUPAC 命名法命名。(a)稀 H_2SO_4；(b)B_2H_6，然后 H_2O_2，OH^-；(c)$Hg(OCOCH_3)_2$，H_2O，然后 $NaBH_4$。

解 ☞　(a)根据 H_2O 的马氏加成，预期的产物应为 3-甲基-2-丁醇，$(CH_3)_2CHCHOHCH_3$。然而由于中间体(R^+)的重排，主要产物可能为 2-甲基-2-丁醇，$(CH_3)_2COHCH_2CH_3$。


$$(CH_3)_2CHCH{=}CH_2 \xrightarrow[(H_2O)]{+H^+} \underset{(2^\circ)}{(CH_3)_2CH\overset{+}{C}HCH_3} \xrightarrow{\sim H^-} \underset{(3^\circ)}{(CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2CH_3} \xrightarrow[-H^+]{+H_2O}$$

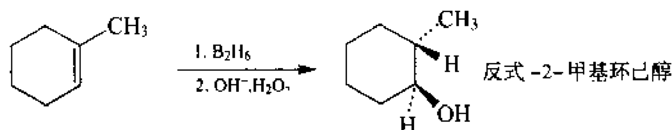
$(CH_3)_2COHCH_2CH_3$

(b) HOH 按反马氏规则加成，生成 $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$，3-甲基-1-丁醇。

(c) HOH 按马氏规则加成，不发生重排，生成 $(CH_3)_2CHCHOHCH_3$，3-甲基-2-丁醇。

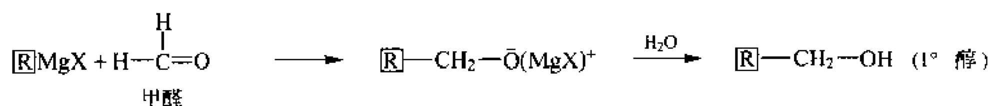
问题 13.6　写出 1-甲基环己烯进行硼氢化氧化所得产物的结构，并按 IUPAC 命名法命名。

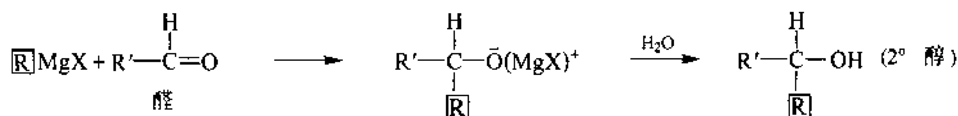
解☞ H和OH顺式加成,因此CH_3和OH处于反式。

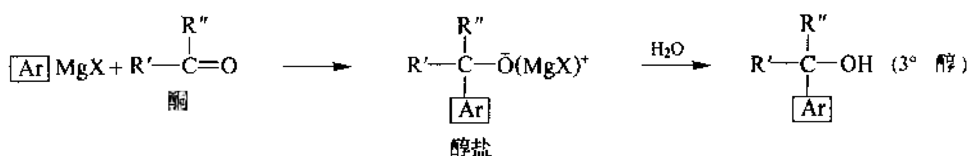


5. 羰基化合物和Grignard试剂反应(增加碳原子数)

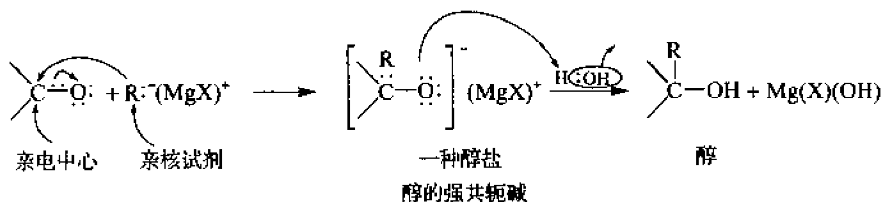
Grignard试剂,RMgX和ArMgX,可与醛或酮反应,生成的中间体发生水解得到醇。



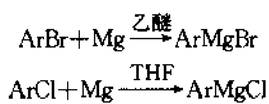




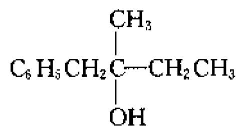
醇分子中新增加的基团来自Grignard试剂;保留部分来自羰基化合物。



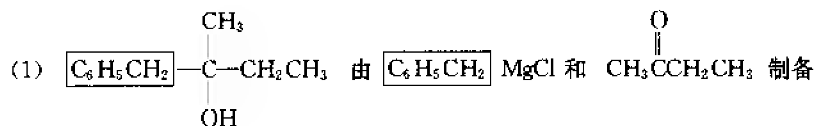
ArMgX最好由ArBr在乙醚中制备或由ArCl在四氢呋喃中制备(ArCl在乙醚中不反应)。

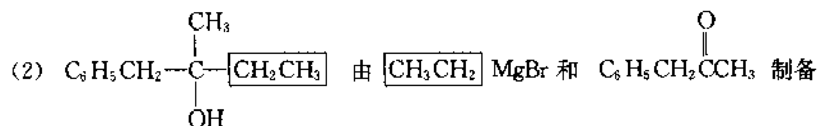


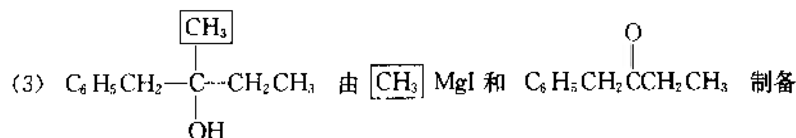
问题 13.7 写出3种可用来制备下面化合物的RMgX和羰基化合物的组合。



解☞ 这个3°醇由RMgX和酮反应制得,可能的组合有:



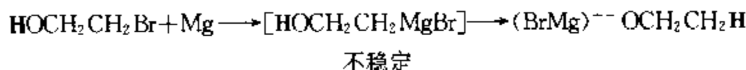




最佳组合通常是两种反应物所含的C原子数目尽可能相等。本题中组合(1)最好。

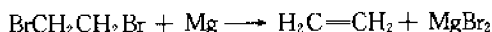
问题 13.8　给出 Grignard 反应的 4 个限制条件。

解 (1) 卤化物中不能存在带有酸性质子的官能团，例如 OH，COOH，NH，SH 或 C≡C—H，因为 Grignard 试剂的碳负离子可能夺取酸性质子而被还原。例如



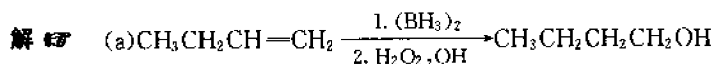
(2) 如果卤化物分子中还含 C=O(或 C=N—，C≡N，N=O，S=O，C≡CH)等基团，其本身将发生分子内或分子间反应。

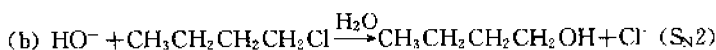
(3) 反应物不能是邻位二卤代物，因为它将发生脱卤素反应：



(4) 含有两个位阻较大的取代基 R 的酮，例如—$C(CH_3)_3$，将不能和带有较大基团 R′的金属有机化合物反应。

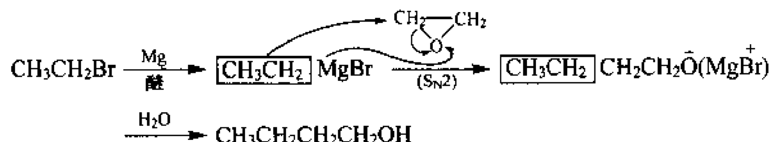
问题 13.9　由下列化合物制备 1-丁醇：(a)烯烃；(b)1-氯丁烷；(c)1-氯丙烷和(d)溴乙烷

解 

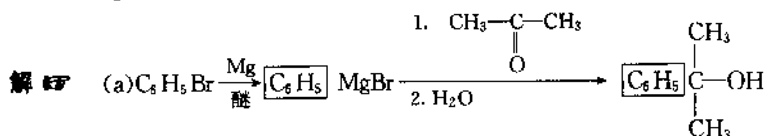


(c)1-氯丙烷比所要的 1°醇少一个 C 原子。利用 Grignard 试剂和甲醛反应，可使碳链延长。

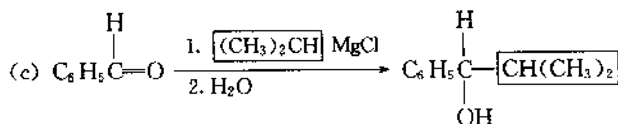
(d)1-丁醇为 1°醇，且比 CH_3CH_2Br 多两个 C 原子。用 CH_3CH_2MgBr 和环氧乙烷反应，然后水解，可得到 1-丁醇。

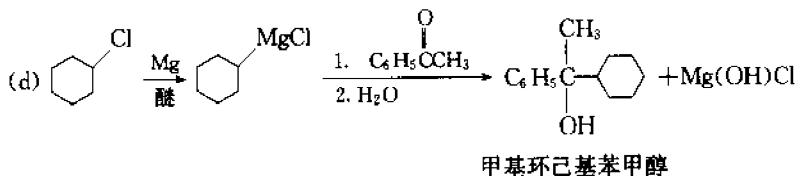


问题 13.10　写出下列各对卤代物和羰基化合物通过 Grignard 反应生成醇的结构：(a)溴苯和丙酮；(b)p-氯苯酚和甲醛；(c)异丙基氯和苯甲醛；(d)氯代环己烷和苯甲酮。

解 

(b)p-氯苯酚中弱酸性 OH 的存在阻止 Grignard 试剂的生成。

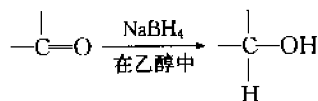




甲基环己基苯甲醇

6.　:H^- 或 H_2 和羰基的加成(碳原子数不变)

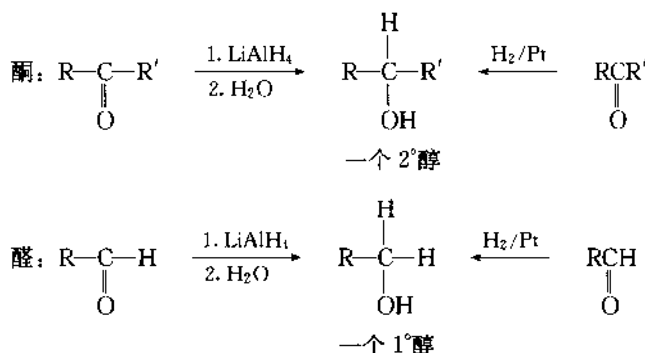
在质子溶剂如 ROH 或 H_2O 中，$NaBH_4$ 是最好的 :H^- 给体。



也可采用 $LiAlH_4$ 在无水乙醚中还原。

问题 13.11　采用 $LiAlH_4$ 还原或催化还原酮得到的醇与还原醛得到的醇有什么不同?

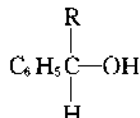
解 ☞ 酮还原得到2°醇，而醛还原得1°醇。



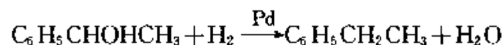
问题 13.12 (a)催化氢化乙酰苯的预期产物是什么？(b)反应(a)的产物之一是 $C_6H_5CH_2CH_3$，解释它生成的原因。

解 ☞ (a) $C_6H_5CHOHCH_3$；

(b)还原的初始产物是典型的苄基醇，

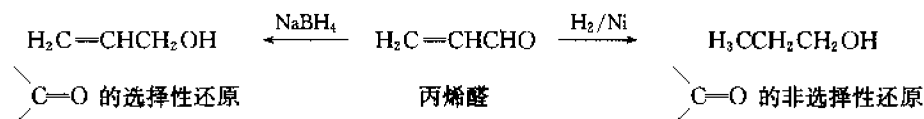


它可被 H_2 进一步还原。这一反应称为氢解(由于 H_2 的作用而发生键断裂)。



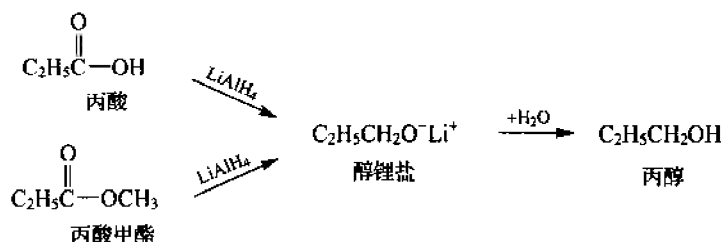
问题 13.13 用 $NaBH_4$ 还原 $H_2C{=}CHCHO$ 所得产物不同于催化加氢(H_2/Ni)还原所得产物。该产物是什么？

解 ☞



7. $LiAlH_4$ 还原 RCOOH 或 RCOOR

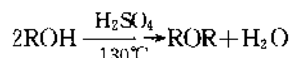
初始产物为醇锂盐，它可水解生成1°醇。



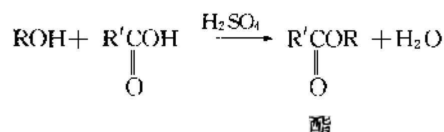
13.3 化学反应

1. **O原子上的电子对使得醇成为Lewis碱。**
2. OH中的H**是很弱的酸。**酸性递减的顺序为

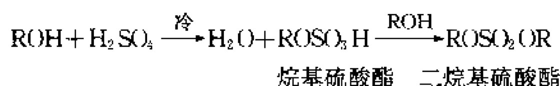
3. **1°醇和2°醇的醇碳原子上至少含有一个H原子，它可能被氧化为羰基化合物。**它们在铜存在下(300℃)也可以失去 H_2 生成羰基化合物。
4. **生成烷基卤**[见问题7.3(a)～(d)]。
5. **分子内脱水生成烯烃**[见问题6.11～6.13]。
6. **分子间脱水生成醚。**



7. **生成酯。**



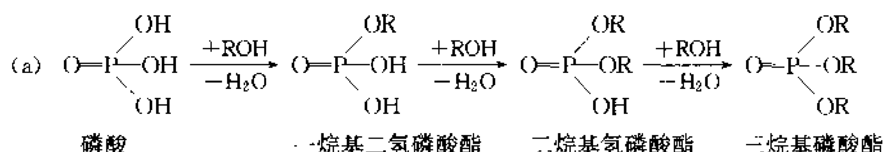
8. **生成无机酯**，和冷的浓 H_2SO_4 反应可生成硫酸酯

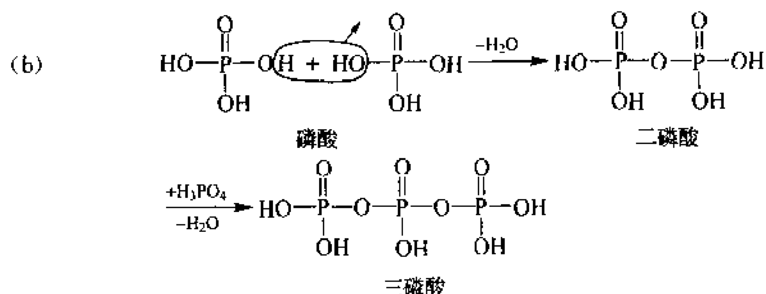


同上类似，和磷酸 H_3PO_4 反应则得到磷酸酯。

问题 13.14 写出由磷酸合成下列化合物的方程式：(a)和醇反应生成磷酸酯。在这个反应中，酸性质子被取代，同时脱去水；(b)加热脱水生成磷酸酐。

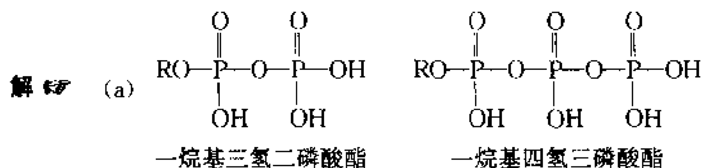
解 ☞



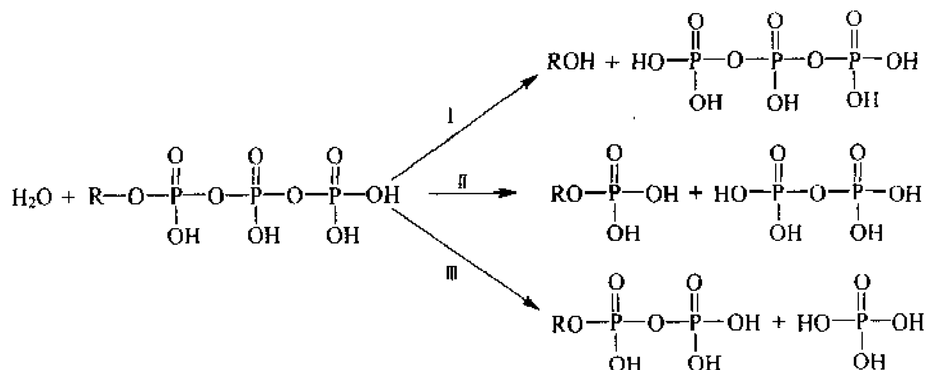


问题 13.15 烷基二磷酸酯和三磷酸酯在生物化学中非常重要，因为它们在活细胞的水性介质中是稳定的，而且可被酶水解释放出肌肉收缩和其他过程所需的能量。(a)给出这些酯的结构式。(b)写出释放能量的水解反应方程式。

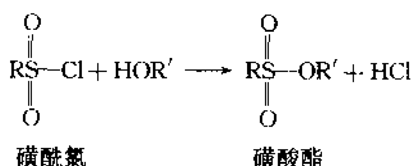
解 ☞ (a)



(b) 水解发生在酯键(反应Ⅰ)或酸酐键上(反应Ⅱ和Ⅲ)

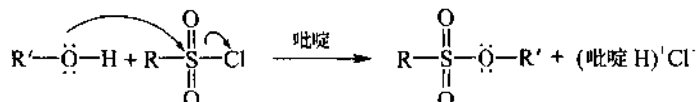


9. **烷基磺酸酯(磺酸生成的酯)**,$RSO_2R'(Ar)$

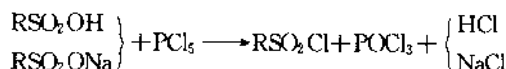


问题 13.16 为什么说由磺酰氯合成磺酸酯的反应类似于卤代烷的亲核取代反应?

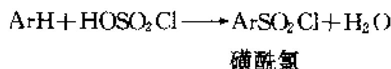
解 醇为亲核试剂,同时卤离子被取代。



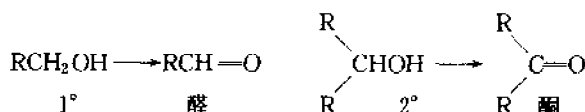
磺酰氯由磺酸或磺酸盐和 PCl_5 反应而得到:



芳基磺酰氯也可由芳环和氯磺酸进行氯磺化而得到:



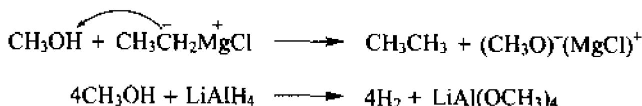
10. **氧化**。醇碳原子(1°和 2°)上至少含有一个 H 原子的醇可被氧化为羰基化合物。



醛可被进一步氧化为羧酸,RCOOH。要得到醛,需采用中等强度的氧化剂。例如 Jones 试剂(稀的铬酸丙酮溶液)或 Collins 试剂(CrO_3 和 2mol 吡啶形成的络合物)。

问题 13.17 用方程式说明醇为什么不能用作 Grignard 试剂或 $LiAlH_4$ 的溶剂。

解 强碱 $R^{:-}$ 和 $H^{:-}$ 与弱酸性的醇发生反应:



问题 13.18 给出 1-丙醇和下列物质反应的主要产物:(a)碱性 $KMnO_4$ 水溶液,同时蒸馏;(b)热的薄 Cu 片;(c)CH_3COOH, H^+。

解 (a) CH_3CH_2CHO,由于醛在反应条件下可被进一步氧化,因此也可得到 CH_3CH_2COOH。大多数醛在未氧化前就被分离。

(b) CH_3CH_2CHO,醛不会被进一步氧化。

(c) $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$,一种酯。

问题 13.19 解释液体 1°,2°和 3°醇的相对酸性。

解 醇的酸性递减的顺序为:$CH_3OH > 1° > 2° > 3°$,这归因于烷基 R 的供电子作用。烷基的供电子作用使得共轭碱 RO^- 的电荷增加,稳定性降低,从而使醇的酸性减弱。

问题 13.20 给出简单的鉴别下列各组化合物的方法:(a) 1-戊醇和 *n*-己烷;(b) *n*-丁醇和 *t*-丁醇;(c) 1-丁醇和 2-丁烯-1-醇;(d) 1-己醇和 1-溴乙烷。

解 (a) 醇,例如 1-戊醇可溶于冷的 H_2SO_4。而烷烃,例如 *n*-己烷则不溶。

(b) *n*-丁醇(1°醇)在温和条件下即可被氧化,而 *t*-丁醇则不能。鉴别试剂是铬酐/H_2SO_4。测试反应结果为阳性时,溶液的橙红色转变为深绿色,因为生成了 Cr^{3+}。

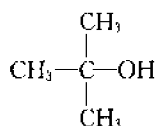
(c) 2-丁烯-1-醇可使 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色,1-丁醇则不能。

(d) 1-己醇可使橙红色的 CrO_3 转变为绿色的 Cr^{3+},卤化物如 1-溴己烷则不能,这个卤化物和 $AgNO_3$ 的乙醇溶液加热,可生成 AgBr 沉淀。

问题 13.21 根据下列现象推断 $C_4H_{10}O$ 的结构:(1)能和 Na 反应,但不能被强氧化剂如

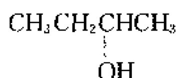
$K_2Cr_2O_7$ 氧化；(2)不发生碘仿反应；(3)4 分钟后 Lucas 反应呈阳性。

解 ☞ (1) 由于这个化合物和 Na 反应，所以一定是醇。另外由于它不和强氧化剂反应，它一定是叔丁醇(3°)。因此 $C_4H_{10}O$ 的结构为叔丁醇

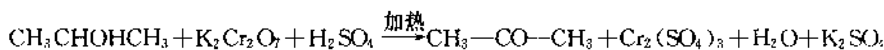


(2) 四碳伯醇不发生碘仿反应，因此该化合物为 *n*-丁醇，$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$。

(3) 在 Lucas 检验中，Lucas 试剂可与 1°、2°和 3°醇反应。它们与 Lucas 试剂的反应活性可用以鉴别不同的醇。3°醇立即发生反应，2°醇 5 分钟内发生反应，1°醇在室温下几乎不反应。因为被检验化合物与 Lucas 试剂 4 分钟后反应，所以 $C_4H_{10}O$ 的结构应为 2°醇，即 2-丁醇，



问题 13.22 写出下列氧化还原反应的平衡离子方程式：



$$CH_3CHOHCH_3+K_2Cr_2O_7+H_2SO_4 \xrightarrow{加热} CH_3—CO—CH_3+Cr_2(SO_4)_3+H_2O+K_2SO_4$$

解 ☞ 先写出氧化部分和还原部分的反应式，然后：(1)平衡电荷，如果是酸性介质就添加 H^+，如果是碱性介质就添加 OH^-；(2)在一边添加水 H_2O 平衡 O 原子数；(3)在一边添加 H 原子平衡 H 原子的数目。这些数字加和起来就是氧化剂或还原剂的反应系数。

氧化：$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C=O$　　　还原：$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$

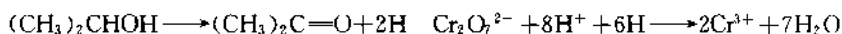
(1) 酸性介质用 H^+ 平衡电荷：

(不变)　　　$Cr_2O_7^{2-}+8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}$

(2) 用 H_2O 平衡 O 原子：

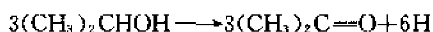
(不变)　　　$Cr_2O_7^{2-}+8H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

(3) 平衡 H 原子：



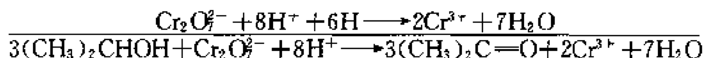
$(CH_3)_2CHOH \longrightarrow (CH_3)_2C=O+2H$　　$Cr_2O_7^{2-}+8H^++6H \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O$

(4) 平衡反应系数：



$$3(CH_3)_2CHOH \longrightarrow 3(CH_3)_2C=O+6H$$

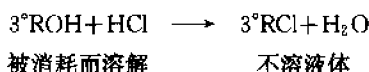
(5) 加和：



$$\frac{Cr_2O_7^{2-}+8H^++6H \longrightarrow 2Cr^{3+}+7H_2O}{3(CH_3)_2CHOH+Cr_2O_7^{2-}+8H^+ \longrightarrow 3(CH_3)_2C=O+2Cr^{3+}+7H_2O}$$

问题 13.23 如何利用 1°、2°和 3°醇与 HCl 的不同反应活性来区别这几种醇？假设这些醇的 C 原子数小于等于 6。

解 ☞ Lucas 检验采用浓 HCl 和 $ZnCl_2$(增加酸性)



$$3°ROH+HCl \longrightarrow 3°RCl+H_2O$$

被消耗而溶解　　　不溶液体

上述反应瞬间完成。2°醇在 5 分钟内完成，1°醇室温下不反应。

问题 13.24 用 CCl_4 作溶剂时，CH_3OH 的 NMR 图谱为两个单峰，而在 $(CH_3)_2SO$ 中则为双峰和四重峰。用 NMR 检测的"滞后"现象加以解释？

解 ☞ 在 CCl_4 中，CH_3OH 分子间形成氢键，OH 上的 H 原子交换很快。核磁共振仪检测到的是平均结果，因此 CH_3OH 中的质子不发生偶合。在 $(CH_3)_2SO$ 中，CH_3OH 分子和溶剂分子形成氢键，这样 OH 上的 H 原子不再发生交换，这时就发生了偶合。这一技术可用来鉴别 RCH_2OH、R_2CHOH 和 R_3COH，它们的 OH 中的 H 原子的信号分别为：三重峰、双峰和单峰。

13.4 醇化学小结

制备

1. **烯烃水合**

 (a) **马氏规则**

 $RCH{=}CH_2 + H_3O^+ \longrightarrow RCHOHCH_3(2^\circ)$

 羟汞化-脱汞化反应：

 $RCH{=}CH_2 + Hg(OAc)_2/H_2O \xrightarrow{NaBH_4} RCHOHCH_3(2^\circ)$

 (b) **反马氏规则**

 硼氢化-氧化

 $RCH{=}CH_2 + 1.\ B_2H_6,\ 2.\ HO_2^- \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

2. **水解**

 (a) **卤代烷，RX(X=Cl, Br, I)**

 $2^\circ(S_N2)$: $RCHXCH_3 + OH^- \longrightarrow RCHOHCH_3(2^\circ)$

 $3^\circ(S_N1)$: $R_3CX + H_2O \longrightarrow R_3COH(3^\circ)$

 $1^\circ(S_N2)$: $RCH_2CH_2X \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

 (b) **酯**

 $R'COOCH_2CH_2R + H_3O^+ \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

3. **C=O 还原**

 (a) **羧酸**

 $RCOOH + LiAlH_4 \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

 (b) **酯类**

 $R'COOCH_2CH_2R + LiAlH_4 \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

 (c) **羰基化合物**

 醛(生成1°ROH):

 $RCH_2CHO + NaBH_4 \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

 酮(生成2°ROH):

 $RCOR' + NaBH_4 \longrightarrow RCH(OH)R'(2^\circ ROH)$

4. **有机金属反应**

 (a) **甲醛**

 $RCH_2MgX + H_2C{=}O \longrightarrow RCH_2CH_2OH(1^\circ)$

 (b) **其他醛**

 $RLi + R'CH{=}O \longrightarrow RCH(OH)R'(2^\circ ROH)$

 (c) **酮**

 $RMgX + R'COR'' \longrightarrow RR'R''COH(3^\circ ROH)$

性质

1. **碱性**

 $+ HX \longrightarrow RCH_2CH_2OH_2^+X^-$ 锑盐

2. **酸性**

 $+ Na \longrightarrow RCH_2CH_2O^-Na^+$ 醇盐

3. **取代反应**

 (a) **生成卤代烷，RX(X=Cl, Br, I)**

 $+ HX \longrightarrow RCH_2CH_2X$

 $+ SOCl_2 \longrightarrow RCH_2CH_2Cl$

 $+ PBr_3 \longrightarrow RCH_2CH_2Br$

 $+ SF_4 \longrightarrow RCH_2CH_2F$

 (b) **酯化**

 $+ R'COOH/H^+ \longrightarrow R'COOCH_2CH_2R$

 (c) **无机酸酯（例如：硫酸酯）**

 $+$ 浓 $H_2SO_4 \xrightarrow{0℃} (RCH_2CH_2O)_2SO_2$

4. **脱水**

 (a) **生成烯烃（分子内脱水）**

 $+ H_2SO_4 \xrightarrow{加热} RCH{=}CH_2$

 (b) **生成醚（分子间脱水）**

 $+ H_2SO_4 \xrightarrow{25℃} (RCH_2CH_2)_2O$

5. **氧化**

 (a) **生成醛（1°醇氧化）**

 $+$ 吡啶·$CrO_3 \longrightarrow RCH_2CHO$

 (b) **生成酮（2°醇氧化）**

 $+ KMnO_4/H^+ \longrightarrow RCOR'$

B. 硫　醇

13.5 概述

硫醇，这类化合物的通式为 RSH，即硫元素形成的醇类化合物。就像 H_2S 是 H_2O 的硫代化物，$-OH$ 中的氧原子被 S 原子代替，$-SH$ 称为巯基。

它们的一个物理特性就是有异味。2-丁烯-1-硫醇，$CH_3CH{=}CHCH_2SH$ 和 3-甲基-1-丁硫醇，$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2SH$ 等都有臭鼬的气味。

硫醇在生物化学中很重要，因为它可被温和的试剂氧化为二硫化物。在胰岛素和蛋白质

中都发现有这类化合物的存在。

$$2R—S—H \underset{Zn,H^+}{\overset{Br_2}{\rightleftharpoons}} R—S—S—R$$

硫醇　　　　　　二硫化物

问题 13.25 如何高收率制备硫醇?

解 用亲核试剂 SH^- 进攻卤代烷,以 S_N2 历程来制备硫醇,得率很低,因为硫醇失去质子生成负离子 RS^-,它可和另一分子卤代烷反应生成硫醚:

$$H\ddot{S}:^- + R—\ddot{X}: \longrightarrow :\ddot{X}:^- + R\ddot{S}:H \xrightarrow{-H^+} R\ddot{S}:^- \xrightarrow{+R—X} R—\ddot{S}—R + :\ddot{X}:^-$$

硫醚

加入过量 SH^- 可使二烷基产物减少。采用由硫脲生成烷基异脲盐,再水解制备硫醇,可避免生成二烷基产物。

$$(H_2N)_2C{=}\ddot{S}: \xrightarrow{+R—X} \left[(H_2N)_2C{=}\overset{+}{\ddot{S}}—R\right]X^- \xrightarrow[NaOH]{H_2O} (H_2N)_2C{=}O + R—SH$$

硫脲　　　　　　　　　　　　脲

问题 13.26 写出由 CH_3CH_2Br 和无机试剂合成乙基硫酸乙酯,$CH_3CHSO_2OCH_2CH_3$ 的反应步骤?

解 烷基磺酸由硫醇氧化而得,而硫醇由卤代烷而来。

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow[HS^-]{过量} CH_3CH_2SH \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2SO_3H$$

$$CH_3CH_2Br \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2OH;\quad CH_3CH_2SO_3H \xrightarrow{PCl_5} CH_3CH_2SO_2Cl$$

$$CH_3CH_2OH + CH_3CH_2SO_2Cl \xrightarrow[碱]{吡啶} CH_3CH_2SO_2OCH_2CH_3$$

问题 13.27 为什么硫醇比醇(a)酸性更强(硫醇 $K_a \approx 10^{-11}$;醇 $K_a \approx 10^{-17}$);(b)亲核性更强?

解 (a) 醇分子间形成氢键较多而且较强,这减弱了它们的酸性。另外在共轭碱 RS^- 和 RO^- 中,S 原子体积大更有利于电荷分散,因此 RS^- 的碱性更弱,RSH 的酸性更强(3.11 节)。(b) S 原子体积比 O 原子大,更容易被极化,因此亲核性更强。例如,RSH 进行 S_N2 反应比 ROH 快。我们可以回忆一下,在卤素的负离子中,其亲核性也是随元素体积的增大而增大:$F^- < Cl^- < Br^- < I^-$。

问题 13.28 请写出下列反应的机理。

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H_2S,H^+} CH_3CH(SH)CH_3$$

$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[h\nu]{H_2S} CH_3CH_2CH_2SH$$

解 酸催化加成是离子型机理(马氏规则):

$$CH_3CH{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow[-H^+]{H_2S} CH_3\underset{}{C}H(SH)CH_3$$

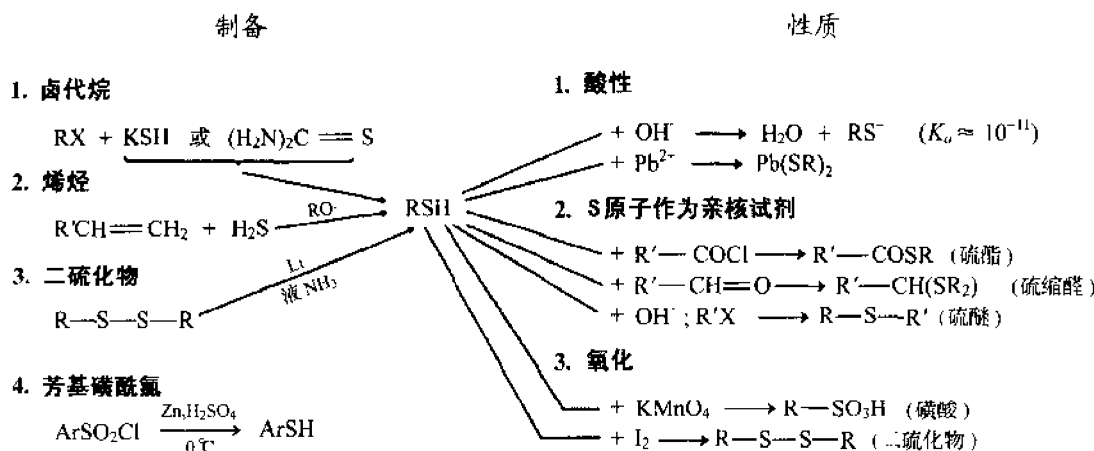
过氧化物催化或光催化反应为自由基机理(反马氏规则):

$$H—S—H \xrightarrow{h\nu} HS\cdot + \cdot H$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + \cdot SH \longrightarrow CH_3\dot{C}HCH_2SH$$

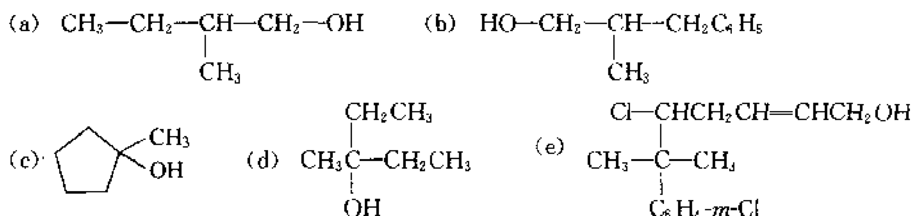
$$CH_3\dot{C}HCH_2SH \xrightarrow{H_2S} CH_3CH_2CH_2SH + \cdot SH$$

13.6 硫醇化学小结



补充问题

问题 13.29 利用 IUPAC 命名法给下列醇命名，并指出哪些是1°醇，哪些是2°醇，哪些是3°醇？

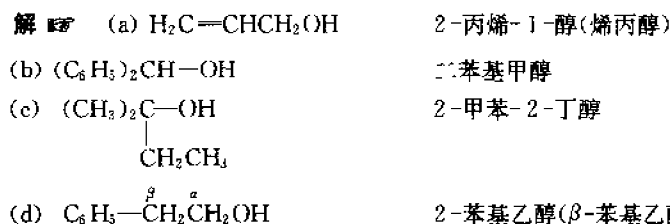


解 (a)2-甲基-1-丁醇，1°；(b)2-甲基-3-苯基-1-丙醇，1°；(c)1-甲基-1-环戊醇，3°；(d)3-甲基-3-戊醇，3°；(e)5-氯-6-(3-氯苯)-2-庚烯-1-醇(最长碳链含有7个碳原子，因此称为"庚"。从OH一端开始编号，因此为-1-醇。芳香取代基被写在圆括号内，从连接碳原子开始编号，氯原子位于3位。整个芳环和 C^6 相连。碳链上的Cl原子位于 C^5)，1°醇。

问题 13.30 写出下列化合物的缩写结构式，并用 IUPAC 命名法命名：(a)乙烯基甲醇；(b)二苯基甲醇；(c)二甲基乙基甲醇；(d)苄基甲醇。

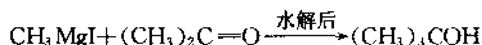
解 (a) $H_2C{=}CHCH_2OH$　　2-丙烯-1-醇(烯丙醇)

(b) $(C_6H_5)_2CH{-}OH$　　二苯基甲醇



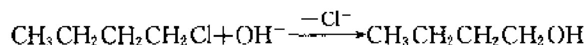
问题 13.31 丁醇 C_4H_9OH 有4种异构体：(i)$(CH_3)_3COH$；(ii)$CH_3CH_3CH_2CH_2OH$；(iii)$(CH_3)_2CHCH_2OH$；(iv)$CH_3CH(OH)CH_2CH_3$。采用还原、S_N2取代、水合和 Grignard 反应4种不同的反应合成每种异构体。

解 合成3°醇异构体(i)有一定限制：3°卤代烷的 S_N2 取代反应过程中，同时发生消除反应，因此不能被采用。任何物质还原后，都不能得到3°醇，因此还原反应也不能被采用。剩余的两种方法都可以，这里我们选 Grignard 反应。



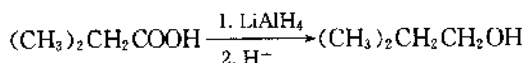
$$CH_3MgI+(CH_3)_2C{=}O\xrightarrow{\text{水解后}}(CH_3)_3COH$$

RX 的 S_N2 取代反应是制备1°醇，例如(ii)和(iii)的最好方法。我们选择这种方法合成(ii)。



$$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl+OH^-\xrightarrow{-Cl^-}CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$

1°醇(iii)和2°醇(iv)都可采用剩余两种方法的任一种来合成。然而利用与 H_3O^+ 的一步水合制备(iv)比采用硼氢化氧化两步制备(iii)要快。

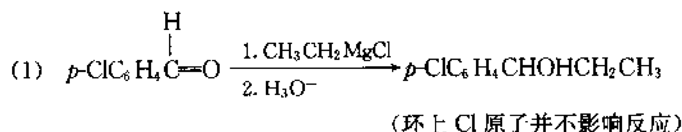


最后，通过还原相应的 RCH═O 或 RCOOH，可制得(iii)。

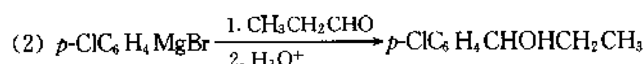
$$(CH_3)_2CH_2COOH \xrightarrow[2.\ H^-]{1.\ LiAlH_4} (CH_3)_2CH_2CH_2OH$$

问题 13.32 利用 Grignard 反应合成乙基对氯苯基甲醇。

解 可从 RCHO 和 R′MgX 合成 2°醇 p-$ClC_6H_4CHOHCH_2CH_3$。由于甲醇碳原子上的两个取代基不同，因此有两种可能的组合：



（环上 Cl 原子并不影响反应）



制备 p-ClC_6H_4Br 的 Grignard 试剂时，Br 的反应活性比 Cl 强。

问题 13.33 写出下列化合物的硼氢化氧化产物：(a) 环己烯；(b)顺-2-苯基-2-丁烯；(c)反-2-苯基-2-丁烯。

解 H_2O 的加成是顺式加成，反马氏规则，见图 13-2。在图 13-2(c)中，第二对构象中的

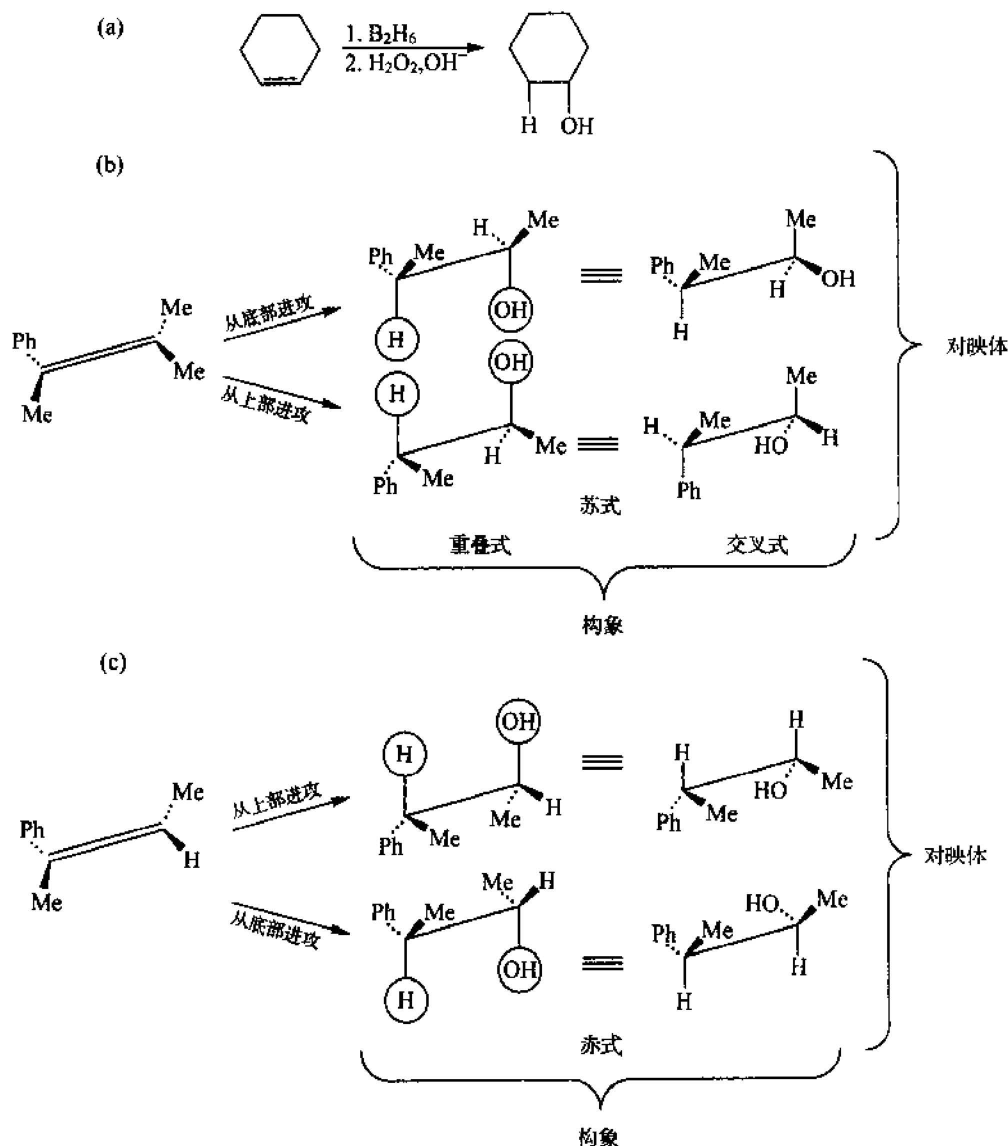
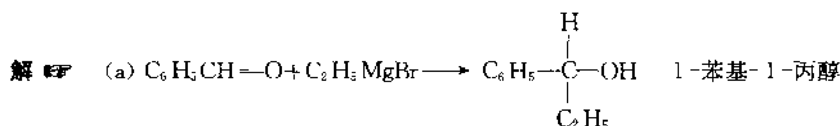


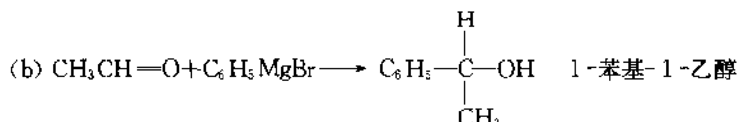
图 13-2

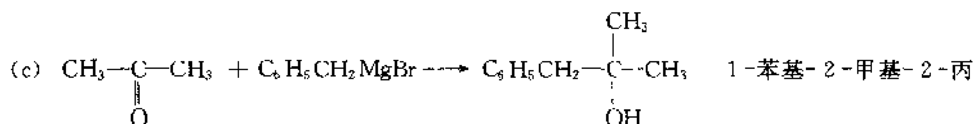
2个H原子和2个CH_3分别相互重叠。未给出更稳定的交叉式构象。

问题13.34 下列Grignard试剂和醛或酮反应，然后水解分别生成什么醇？(a)苯甲醛($C_6H_5CH=O$)和C_2H_5MgBr；(b)乙醛和苯基溴化镁；(c)丙酮和苄基溴化镁；(d)甲醛和环己基溴化镁；(e)苯乙酮($C_6H_5COCH_3$)和乙基溴化镁。

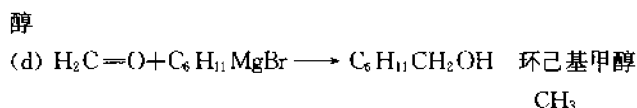
解 ☞

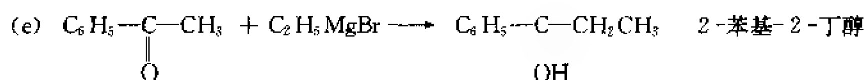




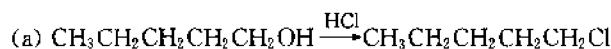


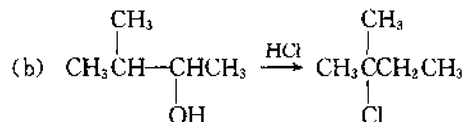
醇

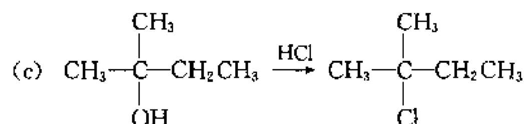




问题13.35 指出下列反应的机理：



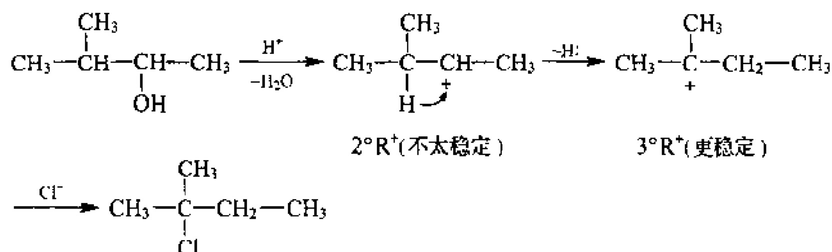




为什么只有(b)中发生重排反应？

解 ☞ (a)因为我们是用Cl取代1° ROH_2^+中的H_2O，因此是S_N2机理。

(b) S_N1机理：



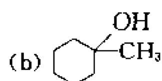
(c) S_N1机理。稳定的3°碳正离子$(CH_3)_2C^+CH_2CH_3$与Cl^-反应，不发生重排。

问题13.36 为什么1-苯基-2-丙醇在酸性条件下脱水生成1-苯基-1-丙烯，而不是1-苯基-2-丙烯？

解 ☞ 1-苯基-1-丙烯($Ph—CH=CHCH_3$)为多取代烯，因此比1-苯基-2-丙烯($PhCH_2CH=CH_2$)稳定。更重要的是由于双键和苯环发生共轭，使其更加稳定。

问题13.37 写出下列化合物发生羟汞化-脱汞化反应所得醇的结构式：(a) 1-庚烯；(b)1-甲基环己烯；(c)3,3-二甲基-1-丁烯。

解 ☞ H_2O的净加成反应是符合Markovnikov规则的。



1-甲基环己醇

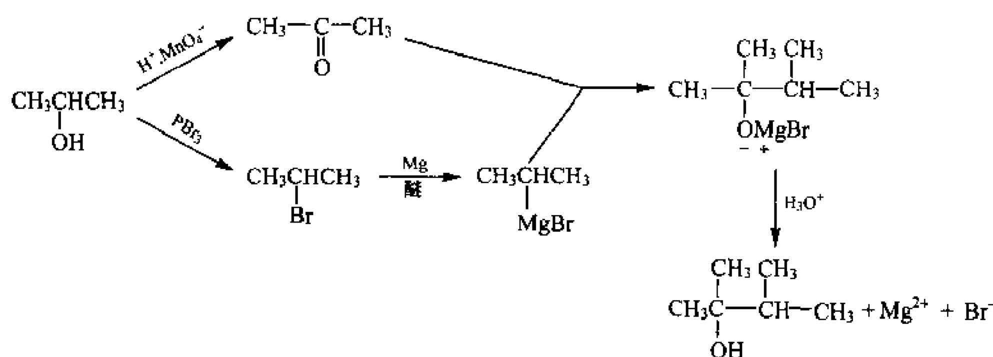
(c)$(CH_3)_3CCHOHCH_3$　3,3-二甲基-2-丁醇(不发生重排)

问题 13.38　列出组成下列无机酯的醇和酸并命名酯:(a)$(CH_3)_3COCl$;(b)$CH_3CH_2ONO_2$。

解　从概念上讲,水解 O 与杂原子间的键时,H 加在 O,OH 加在杂原子上。(a)$(CH_3)_3COH$ 和 HOCl,次氯酸叔丁酯。(b)CH_3CH_2OH 和 $HONO_2$,硝酸乙酯。次氯酸叔丁酯用于氯化自由基链反应中的碳氢化合物。

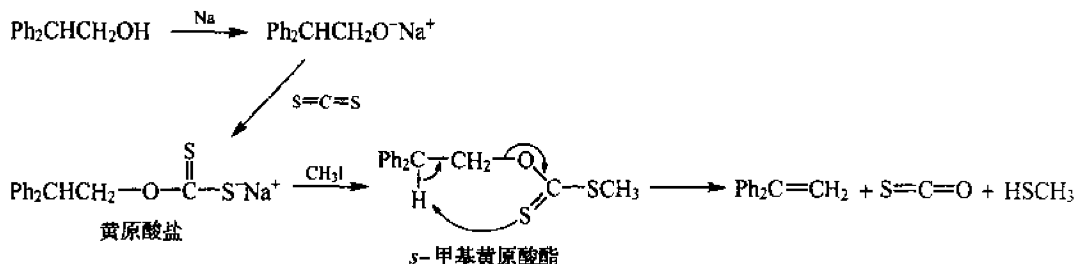
问题 13.39　用惟一的有机物异丙醇合成 2,3-二甲基-2-丁醇。

解　这是个 3°醇,$(CH_3)_2COHCH(CH_3)_2$,由 Grignard 试剂和酮反应而得。



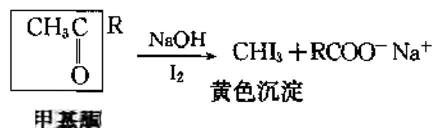
问题 13.40　醇,例如 Ph_2CHCH_2OH,在酸作用下发生重排。其脱水反应可通过加热它们的甲基黄原酸酯(**Tschugaev 反应**)而发生,热解需经过一个环状过渡态。写出 Ph_2CHCH_2OH 发生上述转化的反应式。

解



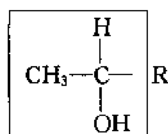
消除反应是顺式消除。

问题 13.41　甲基酮可发生卤仿反应:

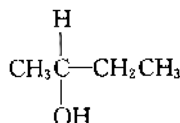


I_2 也可将 1°醇和 2°醇氧化为羰基化合物。哪种丁醇可发生正的卤仿反应?

解　含有如下基团的醇

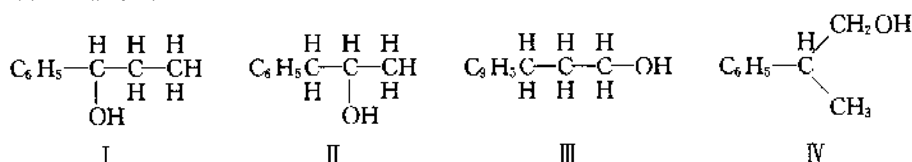


可被氧化为甲基酮 $CH_3\underset{\underset{O}{\|}}{C}—R$,因而发生卤仿反应。因此只有一种丁醇可发生正的卤仿反应,即



问题 13.42 化合物 $C_9H_{12}O$ 在剧烈条件下可被氧化为苯甲酸。它和 CrO_3 反应所得产物可发生正的碘仿反应(问题 13.41)，这个化合物具有手性吗?

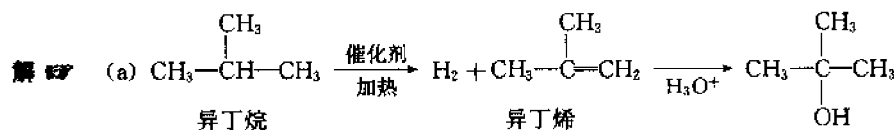
解 因为苯甲酸是氧化产物，所以该化合物为单取代苯，C_6H_5G。从分子式 $C_9H_{12}O$ 中减去 C_6H_5 得 C_3H_7O，这表明该化合物含有一个饱和的侧链，可以和 CrO_3 反应，说明可能为 1°或 2°醇。可能结构有：

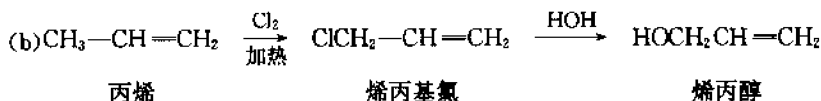


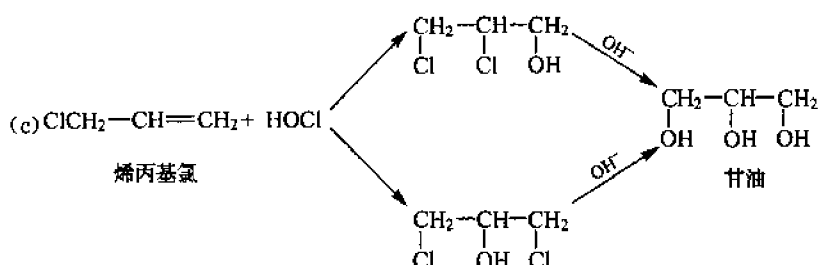
只有Ⅱ含有发生碘仿反应所必须的基团—CH(OH)CH_3。可见Ⅱ是手性化合物。

问题 13.43 给出下列几种醇可能的工业制备方法：(a) *t*-丁醇；(b) 烯丙醇；(c) 甘油($HOCH_2CHOHCH_2OH$)。

解







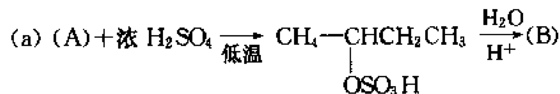
问题 13.44 用 1～5 的数字标出下列苄醇和 HBr 反应制备苄基溴的相对反应活性。其中 1 代表最不活泼，5 代表最活泼：(a) *p*-Cl—C_6H_4—CH_2OH；(b) $(C_6H_5)_2CHOH$；(c) *p*-O_2N—C_6H_4—CH_2OH；(d) $(C_6H_5)_3COH$；(e) $C_6H_5CH_2OH$。

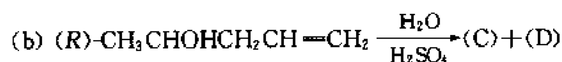
解 反应速率的大小取决于质子化醇失去 H_2O 生成碳正离子 R^+ 的相对能力。R^+ 的稳定性影响生成过渡态过程的活化能 $\Delta H^{\ddagger}$，从而决定整个反应的速率。

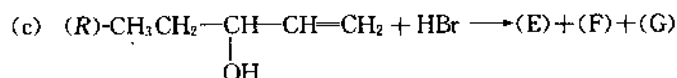
处于对位的吸电子取代基，如 NO_2 和 Cl，将增加正电性，从而降低 R^+ 的稳定性。(c)中的 NO_2 的去稳定性更强，因为它可以通过共振和诱导两种效应产生去稳定作用。而(a)中的 Cl 原子只能通过诱导效应来产生去稳定作用。苄基 C 原子上的 C_6H_5 基团越多，R^+ 越稳定。

(a)2 (b)4 (c)1 (d) 5 (e)3

问题 13.45 写出下列有机化合物(A)～(H)的结构式和立体化学名称：

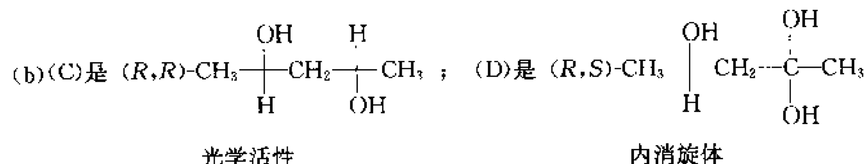






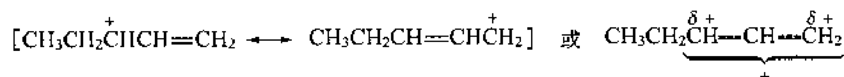
解 (a)(A)为顺或反-$CH_3CH=CHCH_3$ 或 $H_2C=CHCH_2CH_3$；(B)为外消旋

$CH_3CHOHCH_2CH_3$。HSO_4^- 可从两边进攻 $CH_3C^+HCH_2CH_3$ 得到无光学活性的外消旋化的硫酸氢酯，它水解得外消旋体 2-丁醇。



水合反应遵循马氏规则，生成一个新的手性 C 原子。原来的手性 C 原子保持 R 构型，但新的手性 C 原子可能是 R 构型，也可能是 S 构型，这两种非对映异构体的生成量也不相等[见问题 5.20(b)]。

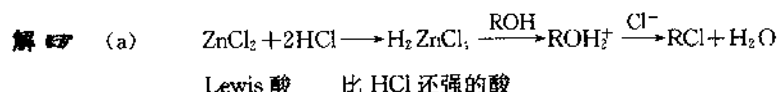
(c)(E)是外消旋体 $CH_3CH_2CHBrCH=CH_2$；(F)是反式、(G)是顺式-$CH_3CH_2CH=CHCH_2Br$。这里 S_N1 反应的中间体 R^+ 是共振稳定(电荷离域)的烯丙基阳离子。



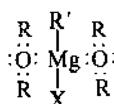
第二步，Br^- 可进攻任一个带正电荷的 C 原子，生成 3 种产物中的一种。由于 R^+ 是平面的，因此(E)中的手性碳原子 C，可能是 R 构型，也可能是 S 构型；(E)为外消旋体。(F)是主要产物，因为它最稳定(反式，而且是二取代)。

问题 13.46　如何用 Lewis 酸碱理论解释：(a)Lucas 试剂中 $ZnCl_2$ 的作用；(b)Grignard 试剂用醚作溶剂。

解 (a)

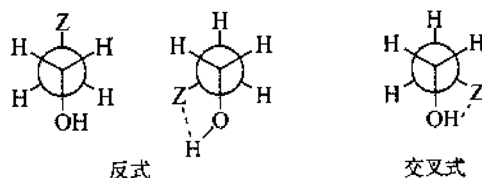


(b)$R'MgX$ 为 Lewis 酸，因为 Mg 可和两个醚分子中的氧原子上的一对未成键电子形成配位键，而生成另一种化合物。它溶于醚：



问题 13.47　画出下列取代乙醇的 Newman 投影式，并预测它们的各种构象的相对含量：(a)FCH_2CH_2OH；(b)$H_2NCH_2CH_2OH$；(c)$BrCH_2CH_2OH$。

解 如果用 Z 代表取代基 F、NH_2 和 Br，所有构象可归纳为对位或邻位。



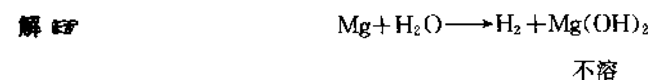
对于(a)和(b)，由于与 F 和 N 原子形成氢键，所以交叉位构象更稳定，这种构象的含量更高。在(c)中反式构象更稳定，因为 Br 不形成氢键，而且偶极-偶极排斥作用使得 Br 和 OH 尽可能离得最远。

问题 13.48　推断化合物 $C_4H_{10}O$ 的结构。其 NMR 数据如下：$\delta=0.8$(双峰，6 个 H)，$\delta=1.7$(复杂多重峰，1 个 H)，$\delta=3.2$(双峰，2 个 H)和 $\delta=4.2$(单峰，1 个 H；和 D_2O 摇动后这一信号消失)。

解 $\delta=4.2$ 的单峰为 OH 的 H 原子，样品和 D_2O 摇动后这一信号消失(问题 13.28)，说明这个化合物一定是丁醇。只有异丁醇$(CH_3)_2CHCH_2OH$，含有 6 个等价的甲基 $H(CH_3)$、一个羟基 H 和两个等价的亚甲基 $H(CH_2)$，分别归属为 $\delta=0.8$ 处双峰所代表的 6 个 H、$\delta=1.7$ 处多重峰代表的 1 个 H 和由于氧原子的吸电子作用而移向低场的双峰 $\delta=3.2$ 所代表的 2 个 H。

问题 13.49　采用分馏除去乙醇中的水只能得到 95%的乙醇。它是一个**共沸物**，沸点为 78.15℃，比水(100℃)或乙醇(78.3℃)的沸点都低。具有相同的气相组成和液相组成的液体混合物，称为共沸物。如何用 Mg 除去分馏得到的 95%乙醇中的剩余水分？

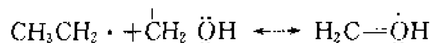
解



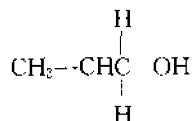
Mg和水反应生成$Mg(OH)_2$沉淀，然后蒸馏即得无水乙醇，又称**绝对乙醇**。

问题 13.50 解释为什么1-丙醇的质谱图中$m/e=31$是最强峰(基峰)，而烯丙醇的最强峰为$m/e=57$?

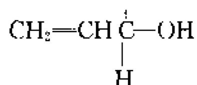
解 ☞ $CH_3CH_2-CH_2OH^{+}$主要断裂为



($m/e=31$)，而不是$CH_3CH_2\dot{C}HOH+H\cdot$，因为C—C键比C—H键弱。在烯丙醇中，



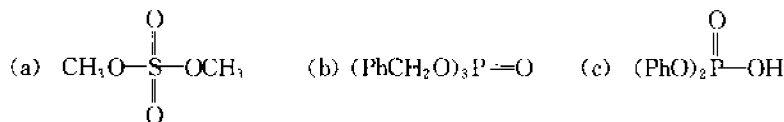
C—H键断裂生成

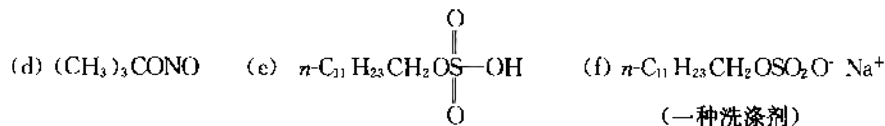


($m/e=57$)，由于$CH_2=CH—$和O的存在，这个阳离子很稳定。

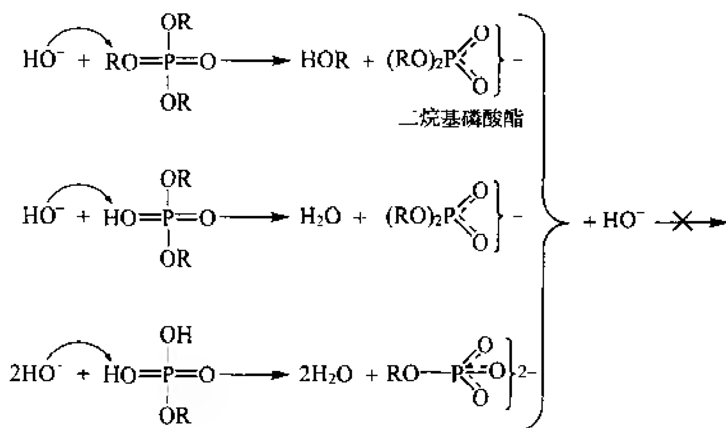
问题 13.51 无机酸例如H_2SO_4、H_3PO_4和HOCl(次氯酸)可以形成酯，写出下列酯的结构式：(a)硫酸二甲酯；(b)磷酸三苄酯；(c)磷酸二苯酯；(d)亚硝酸*t*-丁基酯；(e)硫酸单月桂酯(月桂醇为n-$C_{11}H_{23}CH_2OH$)；(f)硫酸月桂酯钠。

解 ☞ 取代酸中OH上的H可得到酯。





问题 13.52 解释为什么三烷基磷酸酯在OH^-存在下很容易水解为二烷基磷酸酯盐，而二烷基磷酸氢酯和一烷基磷酸二氢酯遇碱则不发生水解?



解 ☞ 磷酸氢酯是中等强度的酸，它可和碱反应生成负离子(共轭碱)，负电荷的排斥作用，阻碍了OH^-的进攻。

问题 13.53 在RSH的IR图谱中，—S—H的伸缩振动是一个很弱的吸收带，出现在2600cm^{-1}处，它受RSH的浓度、化学环境或溶剂的影响很小。解释S—H键和O—H键间的这种区别。

解 ☞ S—H键比O—H键弱，因此其吸收频率较低。S—H键和O—H键不同，S—H键很少或不形成氢键，因此稀释时其吸收频率几乎不变。

第14章 醚、环氧化物、乙二醇和硫醚

A. 醚

14.1 概述和命名

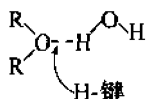
单醚(对称醚)通式为R—O—R或Ar—O—Ar;混醚(不对称醚)的通式为R—O—R′或Ar—O—Ar′或Ar—O—R。衍生命名法以烃基R和Ar的名称加上"醚"来命名。在IUPAC系统命名法中,醚(ROR)被称为烷氧基(RO)取代的烷烃。环醚的环上应至少含有一个O原子。

问题14.1 用衍生命名法和IUPAC系统命名法给下列醚命名:(a)$CH_3OCH_2CH_2CH_2CH_3$;(b)$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)CH_2CH_3$;(c)$C_6H_5OCH_2CH_3$;(d)$p$-$NO_2C_6H_4OCH_3$;(e)$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$。

解 (a)甲基正丁基醚,1-甲氧基丁烷;(b)仲丁基异丙醚,2-异丙氧基丁烷(选最长的碳链作为根烷烃);(c)乙基苯基醚,乙氧基苯(俗称苯乙醚);(d)甲基对硝基苯基醚,4-硝基甲氧基苯(或p-硝基茴香醚);(e)1,2-二甲氧基乙烷。

问题14.2 解释下列现象:(a)醚具有较大的偶极矩(≈1.18D);(b)醚比其醇类异构体的沸点低;(c)醚和其醇类异构体的水溶性类似。

解 (a)C—O—C的键角约为110°,两个C—O键的偶极矩不能相互抵消。(b)醚分子中没有OH,不存在氢键,因此醚分子间不存在像醇分子之间那么强的吸引力。醚的弱极性产生的影响很小。(c)醚分子的O原子可以和H_2O分子中的H原子形成氢键



14.2 制备

单醚

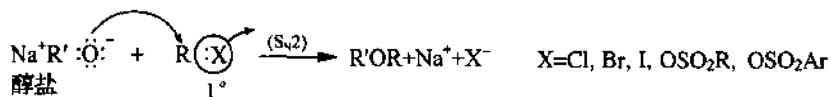
1. 醇分子间脱水(见13.3节)

2. 2°卤代烷和氧化银反应

$$2(CH_3)_2CHCl + Ag_2O \longrightarrow (CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2 + 2AgCl$$

混醚

1. Williamson合成



问题14.3 采用Williamson反应合成下列醚,并详细说明你所选择的醇盐和卤代烷的理由:(a) $C_2H_5OC(CH_3)_3$;(b)$(CH_3)_2CHOCH_2CH{=}CH_2$。

解 (a)$C_2H_5X + Na^+\ ^-OC(CH_3)_3$ (b)$(CH_3)_2CHO^-Na^+ + XCH_2CH{=}CH_2$

2°和3°卤代烷容易和强碱醇盐发生E2消除反应生成烯烃。因此,制备混醚例如(a)和(b)时,1°烷基应来自RX,2°和3°烷基应来自醇盐。

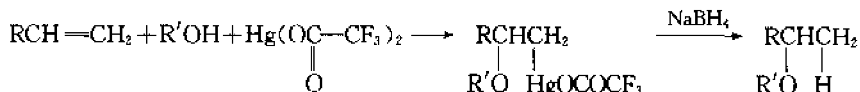
问题14.4 解释在利用Williamson反应合成甲醚时,为什么用二甲基硫酸酯MeOSO₂OMe

代替卤代烷?

解☞　烷基硫酸酯是强酸烷基硫酸的共轭碱,因此是非常好的离去基团。二甲基硫酸酯较 CH_3I 便宜,CH_3I 是惟一在室温下为液体的卤代甲烷。在实验室合成时液体比气体更容易操作。

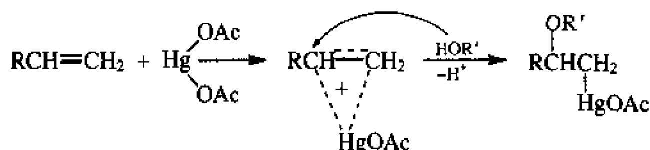
2. 烷氧汞化-脱汞(参见 13.2 节 ROH 的制备)

烯烃的羟汞化-脱汞反应在有水的情况下生成醇,而以醇为溶剂时,在无水条件下则生成醚。这种在亲核性溶剂如水和醇的存在下的羟汞化-脱汞反应是典型的**溶剂汞化**反应。常用的汞盐是乙酸汞 $Hg(OAc)_2$(—OAc 是—$OOCCH_3$ 的缩写)或三氟乙酸汞 $Hg(OCOCF_3)_2$。



问题 14.5　给出 $RCH=CH_2$ 和 R'OH 在 $Hg(OAc)_2$ 存在下发生溶剂汞化反应的机理。该机理应该同观察到的下述现象一致,这一反应的产物是 $RCH(OR')CH_2Hg(OAc)$:(i)未发生重排;(ii)马氏加成;(iii)反式加成;(iv)和亲核溶剂反应。

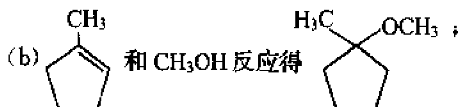
解☞　不发生重排可排除碳正离子中间体。立体选择性的反式加成,暗示存在溴鎓离子型中间体,这里是三元环的汞鎓离子。反区域选择性的马氏加成要求亲核溶剂按 S_N1 型机理从背面进攻中间体环上取代基较多、正电荷(δ^+)密度较大的 C 原子。正面进攻被大的 HgOAc 基团阻碍。



虽然汞化过程是立体选择性的,但脱汞化还原过程却不是,因此,整个反应也不是立体选择性的。

问题 14.6　给出利用烷氧汞化-脱汞反应合成下列醚所必须的烯烃和醇:(a)二异丙基醚;(b)1-甲基-1-甲氧基环戊烷;(c)1-苯基-1-乙基丙烷;(d)二叔丁基醚。

解☞　(a)$CH_2=CHCH_3$ 和 $CH_3CH(OH)CH_3$ 反应生成$(CH_3)_2CHOCH(CH_3)_2$;



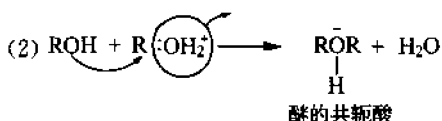
(c)$PhCH=CHCH_3$ 和 CH_3CH_2OH 反应生成 $PhCH(OCH_2CH_3)CH_2CH_3$,虽然每个双键 C 原子都是 2°碳原子,ROH 还是更倾向于和带较多正电荷的苄位 C 原子成键;

(d)合成带有两个 3°烷基的醚得率不会高,因为立体位阻太大。

问题 14.7　写出在浓 H_2SO_4 存在下,由 ROH 合成 ROR 的(a)S_N2 和(b)S_N1 反应机理。

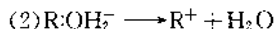
解☞　(a)　(1) $ROH+H_2SO_4 \longrightarrow R{:}OH_2^+ + HSO_4^-$

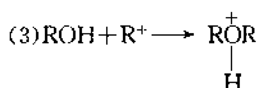
碱₁　酸₂　酸₁　碱₂



(3) $R\overset{H}{O}R^+ + HSO_4^-$(或 ROH) $\longrightarrow ROR + H_2SO_4$(或 ROH_2^+)

(b)(1) 和(a)中的(1)相同，



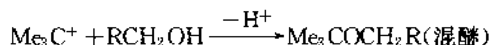


(4)和(a)中的(3)相同

问题 14.8 比较下列醇发生分子间脱水生成醚的反应机理：(a)1°醇；(b)3°醇和(c)2°醇。

解 (a) 1°醇的反应机理为 S_N2，醇为亲核试剂，水为离去基团，不发生重排。

(b) 对于 3°醇，反应机理为 S_N1。然而 3°碳正离子，例如 $(CH_3)_3C^+$，不能和母体醇 $(CH_3)_3COH$ 或其他的 3°醇发生反应，因为立体位阻太大。如果存在 1°醇 RCH_2OH，3°碳正离子可以和它发生反应。



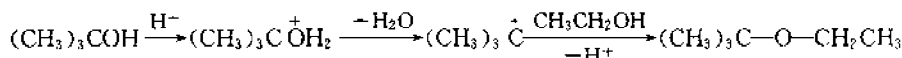
3°碳正离子很容易脱去 H^+ 生成烯，$Me_2C{=}CH_2$。

(c)2°醇可以按 S_N1 或 S_N2 任意一个机理反应。当它按 S_N1 机理反应时，可能发生重排，因为中间体是碳正离子。

问题 14.9 写出在浓 H_2SO_4 存在下，等摩尔的乙醇和(a)甲醇，(b)t-丁醇反应所生成的醚。

解 (a) 这两个 1°醇按 S_N2 机理反应，得到三种醚的混合物：$C_2H_5OC_2H_5$，由 $2C_2H_5OH$ 反应而来；CH_3OCH_3，由 $2CH_3OH$ 反应而来；$C_2H_5OCH_3$，由 C_2H_5OH 和 CH_3OH 反应而来。

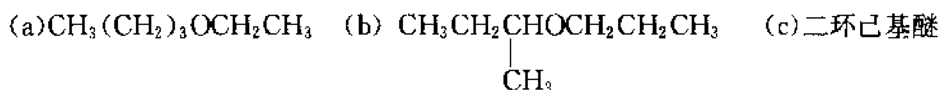
(b)这是一个 S_N1 反应。$(CH_3)_3C^+$ 和 $(CH_3)_3COH$ 之间，由于存在立体阻碍而难以发生反应。



乙基叔丁基醚

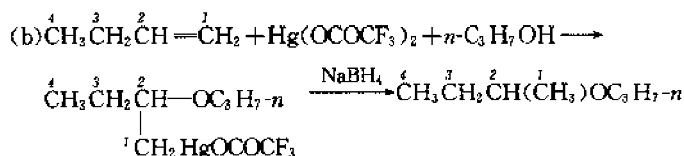
问题 14.10 选择必要的原料，以分子间脱水、Williamson 合成或烷氧汞化-脱汞反应合成下列醚，并解释之。

(a)$CH_3(CH_2)_3OCH_2CH_3$　(b)

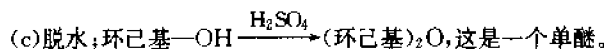


(c)二环己基醚

解 (a)选用 Williamson 合成，即 $CH_3(CH_2)_3Cl+C_2H_5O^-\ Na^+$。因为烷氧汞化反应是马氏加成，不能用来合成两个烷基都是 1°烷基的醚。除非一个烷基 R 可以形成稳定的 R^+，否则分子间脱水反应也不能用来合成混醚。



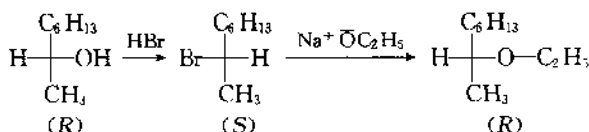
这种方法比 Williamson 合成更好，因为不存在竞争的消除反应。



问题 14.11 (R)-2-辛醇和它的乙基醚都是左旋的。预测由下列方法合成的这种醇的乙基醚的构型和旋光方向：(a)先和 Na 反应，然后和 C_2H_5Br 反应；(b)在介电常数较低的溶剂中和浓 HBr 反应，然后和 $C_2H_5O^-Na^+$ 反应。

解 (a) 在这一反应中，醇的手性 C 原子上的所有键均未断裂，因此 R 构型保持不变，但旋光方向不确定。

(b) 醇和 HBr 在这个条件下更容易按 S_N2 机理反应，手性 C 原子发生翻转。RO^- 进攻也是 S_N2 机理，因此两次翻转的净结果是构型不变。旋光方向不可预测。



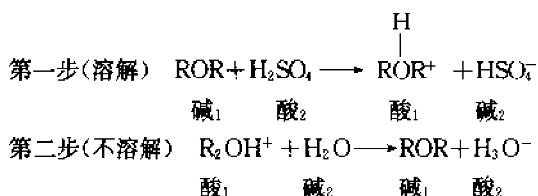
14.3　化学性质

Brönsted 和 Lewis 碱性

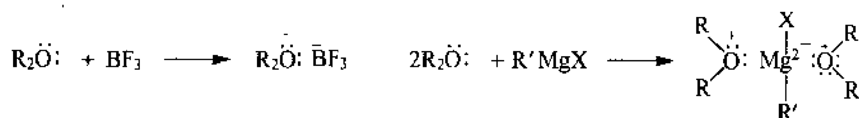
醚是对有机试剂最稳定的官能团之一(特殊的醚类除外，见 14.6 节)。再加上它们对非极性化合物较好的溶解能力，使其成为有机化合物的一种良好溶剂。由于醚中氧上未成键的电子对是碱性中心，因此强酸可以使醚发生质子化，例如浓 H_2SO_4，形成氧鎓正离子 R_2O^+H。醚也可以和 Lewis 酸反应。

问题 14.12　(a)为什么醚可溶于冷的浓 H_2SO_4，而加水后又游离出来。(b)为什么醚可作为 BF_3 和 Grignard 试剂的溶剂?

解☞　(a)　水是比醚更强的碱，它可以夺取质子化醚的质子。



(b)　BF_3 和 RMgX 都是 Lewis 酸，它们都可以共用醚分子中—$\ddot{O}$—上的未成键电子对。



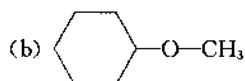
注意：两分子醚和一个 Mg 原子配位。

裂解

醚可以被浓的 HI 裂解(ROR + HI ⟶ROH + RI)。如果 HI 过量，则将得到 2mol 的 RI(ROR + 2HI ⟶2RI)。

问题 14.13　某醚可被过量的 HI 分解生成下列化合物：(a)$(CH_3)_3CI$ 和 $CH_3CH_2CH_2I$；(b)环己基碘化物和甲基碘化物；(c)$I(CH_2)_5I$。试确定这些醚的结构。

解☞　(a)$(CH_3)_3COCH_2CH_2CH_3$

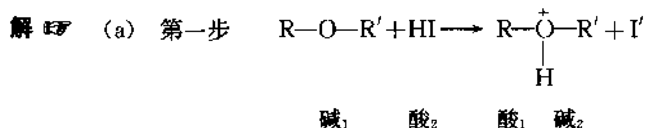
(b) 

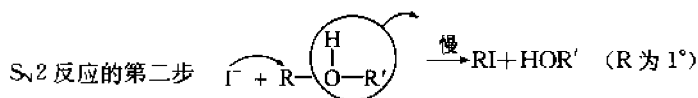
(c)生成碘原子位于端基碳原子的二碘化合物，说明该醚为环醚，

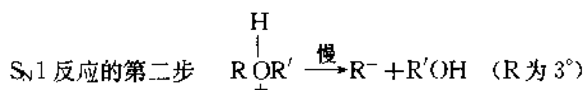
问题 14.14　(a)说明 HI 分解醚的反应是如何按 S_N2 或 S_N1 机理进行的；(b)为什么在这类反应中 HI 比 HBr 更好？(c)为什么和过量 HI 反应时生成两摩尔 RI?

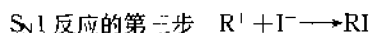
解☞　(a)　第一步　R—O—R′+HI⟶ R—$\overset{+}{O}$(H)—R′+I′

碱₁　酸₂　酸₁　碱₂







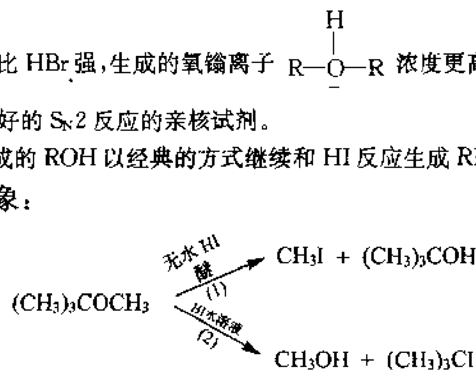


(b)HI 的酸性比 HBr 强，生成的氧鎓离子 $R-\overset{+}{\underset{|}{O}}(H)-R$ 浓度更高。

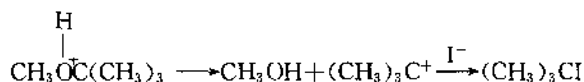
I^- 是比 Br^- 更好的 S_N2 反应的亲核试剂。

(c) 第一步生成的 ROH 以经典的方式继续和 HI 反应生成 RI。

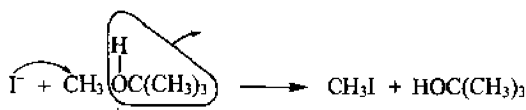
问题 14.15　说明下列现象：



解 ☞　在反应(2)中，溶剂(H_2O)极性强，倾向于按 S_N1 机理反应，生成 3° R^+：



在反应(1)中，溶剂(醚)极性弱，倾向于按 S_N2 机理反应，亲核试剂 I^- 进攻 CH_3 的 1°碳原子。

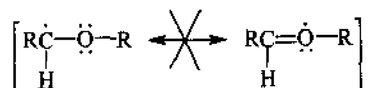


自由基取代

醚分子 $-\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C^{\alpha}}}}-O-$ 中 α 碳原子上的 H 原子容易发生自由基取代反应。

问题 14.16　共振论能用来解释为什么醚分子中的 α-C 容易发生自由基取代反应吗？

解 ☞　中间体 α 自由基 $R\dot{C}HOR$ 不能和相邻的 O 原子通过离域 π 键使电子发生离域，进而使其稳定，因为一种共振结构中 O 原子含有 9 个价电子。



问题 14.17　(a)给出醚和 O_2 反应生成可爆炸的过氧化物固体的反应机理。例如

(b)为什么醚蒸馏前必须纯化？

解 ☞　(a)链引发　$RCH_2OCH_2R + \cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot \longrightarrow R\dot{C}HOCH_2R + H-\ddot{O}-\ddot{O}\cdot$

链增长第 1 步　$R\dot{C}HOCH_2R + \cdot\ddot{O}-\ddot{O}\cdot \longrightarrow RCH(O-O\cdot)OCH_2R$

链增长第 2 步　$RCH(O-O\cdot)OCH_2R + RCH_2OCH_2R \longrightarrow RCH(O-OH)OCH_2R + R\dot{C}HOCH_2R$

(b)醚中可能含有过氧化物，蒸馏后其浓度将增大，容易发生爆炸。醚通常可通过和 $FeSO_4$ 溶液混合而纯化，$FeSO_4$ 可将过氧化物还原为不爆炸的醇($ROOH \longrightarrow ROH$)。

问题 14.18　$(RCH_2)_2O$ 和$(R_2CH)_2O$，哪个更容易生成过氧化物？

解 ☞　$(R_2CH)_2O$ 更容易。因为 2°自由基更稳定，而且生成速度更快。

芳醚的亲电取代反应

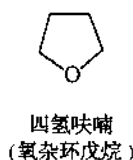
—OR 基是一个中等活性的邻对位定位基(问题 11.8)。

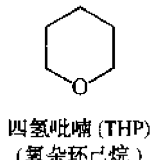
问题 14.19　给出下列反应的主要产物：(a) p-甲基苯乙醚的一硝化反应；(b) p-甲氧基苯酚的一溴化反应。

解 ☞　(a)因为 OR 是比 R 更强的活化基团，所以 NO_2 进攻—OC_2H_5 的邻位；主要产物为 2-硝基-4-甲基苯乙醚。(b)OH 是比 OR 更强的活化基团，主要产物为 2-溴-4-甲氧基苯酚。

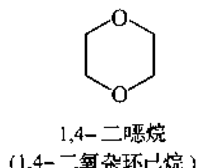
14.4　环醚

环醚的化学性质与开链醚类非常相似。如下列环醚：


四氢呋喃
(氧杂环戊烷)


四氢吡喃(THP)
(氧杂环己烷)

吡喃

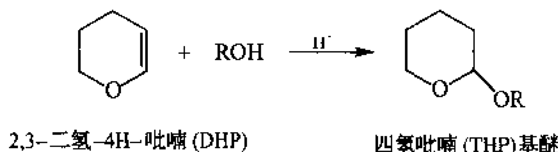

1,4-二噁烷
(1,4-二氧杂环己烷)

问题 14.20　什么醇可脱水生成(a)THP；(b)1,4-二噁烷？

解 ☞　(a)因为产物是环醚，因此原料必须是二醇，且—OH 位于端基碳原子上。二醇必须含有 5 个 CH_2，和 THP 中的数目相等。所以该醇为 $HO(CH_2)_5OH$，1,5-戊二醇。它是通过分子内脱水生成醚。

(b)1,4-二噁烷含有两个醚基团，需要两对—OH 发生脱水反应。原料醇也必须是二醇，只是这里是分子间脱水。常用的醇是乙二醇，$HOCH_2CH_2OH$。

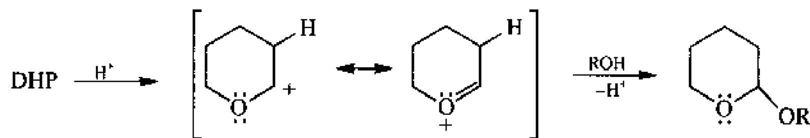
问题 14.21　(a)借助反应机理说明为什么 DHP 不像典型的烯烃，而且很容易发生下述反应？



2,3-二氢-4H-吡喃(DHP)　　四氢吡喃(THP)基醚

(b)为什么 THP 和普通的醚不同，在温和的酸性水溶液中就可以发生分解？

解 ☞　(a)H^+ 和 C═C 加成生成一个碳正离子，正电荷正好位于环上氧原子的 α 位碳原子上。它是一个非常稳定的阳离子，因为氧原子电子云的离域，使得正电荷更加稳定。

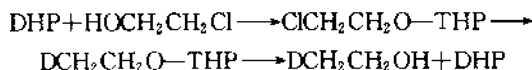


ROH 的亲核中心(—$\ddot{O}$—)和碳正离子 C^+ 成键，生成醚的氧鎓离子，它将质子转移给溶剂醇，得到醚类产物。

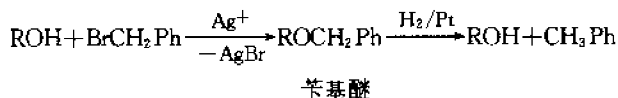
(b) 酸的水溶液可使反应(a)向逆方向进行，恢复到同样的碳正离子中间体，它失去质子生成 C═C，而不是与水反应生成不稳定的醇。

问题 14.22　THP 和大多数醚一样在碱性条件下稳定。这类醚的形成可用来保护在碱性条件下可能发生反应的—OH。利用这一事实，如何通过 Grignard 试剂将 $HOCH_2CH_2Cl$ 转变为 $HOCH_2CH_2D$？

解 ☞　$HOCH_2CH_2Cl$ 不能直接制成 Grignard 试剂，因为有酸性 OH 的存在，得到的产物将是 $HOCH_2CH_3$。通过 OH 的保护，期望的反应可以顺利完成，如下列反应式所示：


$$DHP+HOCH_2CH_2Cl \longrightarrow ClCH_2CH_2O—THP \longrightarrow$$
$$DCH_2CH_2O—THP \longrightarrow DCH_2CH_2OH+DHP$$

我们概括问题 14.22 可得出一个好的**保护基团**应具备如下条件：(i)容易引入；(ii)允许期望的反应发生，(iii)容易脱去。其他保护—OH 的方法还有苄基醚和硅醚。


$$ROH+BrCH_2Ph \xrightarrow[-AgBr]{Ag^+} ROCH_2Ph \xrightarrow{H_2/Pt} ROH+CH_3Ph$$
苄基醚

三甲基氯硅烷　　　　三甲基硅醚

冠醚是含有几个氧原子的大环醚。典型的例子是18-冠-6-醚，如图14-1(a)所示。名称中的第一个数字是环上所有原子的数目，第二个数字是氧原子的数目。冠醚是盐的阳离子的极好溶剂化剂，它可以和阳离子形成离子偶极键。18-冠-6-醚可以紧紧地络合住K^+[例如KF，如图14-1(b)所示]。

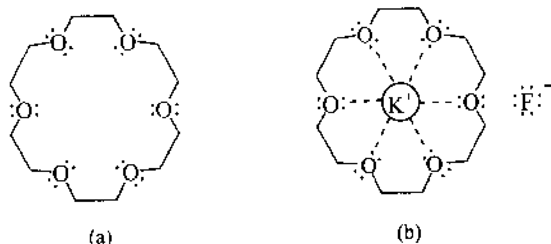


图14-1

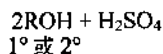
问题14.23　指出冠醚在合成上的两种重要用途。

解 (1)当介质和盐不相溶时，它们可以使无机盐在非极性溶剂中使用；(2)盐的阳离子可以被络合在冠醚中心，留下裸露的负离子，从而增强反应性。冠醚的这些作用类似于相转移催化剂的作用。当使用极性非质子溶剂时，这种裸露的负离子也存在。

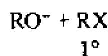
14.5　醚化学小结

制备　　　　　　　　　　　　性质

1. 分子间脱水



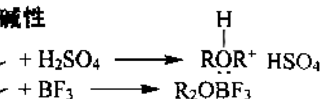
2. S_N2取代(Williamson反应)



3. 烷氧汞化-脱汞反应

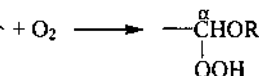
$R\ddot{O}R(R')$

1. 碱性



2. 裂解

3. α-C的取代反应



B. 环氧化物

14.6　概述

环醚中最特别的就是三元环醚，即环氧乙烷衍生物。较高的环张力使得它们的反应活性很强。

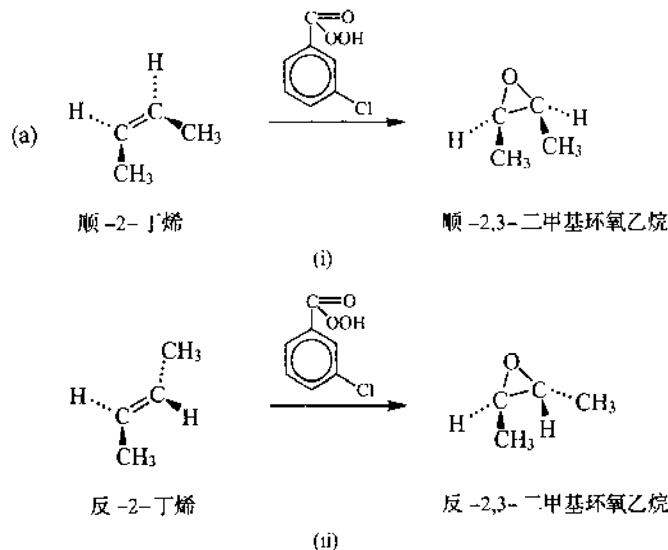
14.7　合成

1. 由烯烃和过氧酸RCOOOH合成(问题6.28)

(主要有m-氯过氧化苯甲酸)

问题14.24　(a)给出m-氯过氧化苯甲酸和(i)顺-2-丁烯，(ii)反-2-丁烯反应时生成的环氧化物的结构式(这两个环氧化物是立体异构体)。(b)环氧化反应对立体化学有什么影响？(c)为什么碳正离子不是环氧化反应的中间体？

解

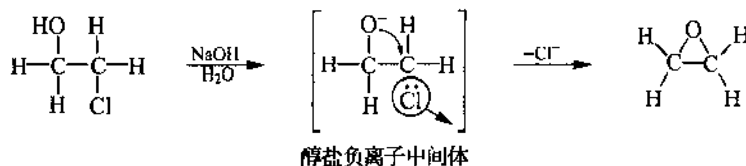


(b)在环氧化过程中，烯烃的立体结构保持不变。这个反应是立体选择性的顺式加成。

(c)顺式和反式的烯烃将生成相同的碳正离子，因此最终应生成相同的产物。环氧化反应的机理可能是 O 原子一步转移给双键，不存在中间体。

2. 卤代醇发生分子内 S_N2 反应

卤代醇由烯烃和 HO—Cl(Br)进行亲电加成而得，它在碱的作用下生成环氧化物。



醇盐负离子中间体

问题 14.25　为什么反-2-氯环己醇可以高收率制得 1,2-环氧环己烷，而顺式异构体则不能得到环氧化物？

解　亲核基团 O^- 取代 Cl 原子(Cl^-)是一个分子内的 S_N2 过程，这一过程要求背面进攻，在反式异构体中，O^- 和 Cl 所处的位置正好适合发生这种取代反应，而生成环氧化物。在顺式异构体中，背面进攻无法进行，因此不能生成环氧化物。

O^- 的这种作用，称为**邻位基团参与作用**。如果被进攻 C 原子为手性中心(立体中心)，通常导致构型翻转。

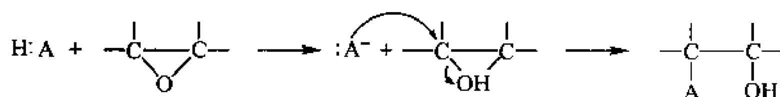
14.8　化学反应

1.　S_N2 开环反应

在问题 13.9(d)中已阐明了这一反应。

问题 14.26　概括环氧乙烷衍生物发生酸催化和碱催化加成反应的机理，并给出环氧乙烷衍生物和下列化合物发生加成时所得产物的结构式：(a) H_2O，(b) CH_3OH，(c) CH_3NH_2，(d) CH_3CH_2SH。

解　在酸性介质中，O 首先发生质子化。



质子化的环氧乙烷衍生物还可继续和亲核溶剂反应，如 CH_3OH。

$$CH_3\ddot{O}(H): + -C\overset{}{-}C-(\text{环氧}) \longrightarrow -C(CH_3\overset{+}{O}H)-C(OH)- \xrightarrow{-H^+} -C(CH_3O)-C(OH)-$$

在碱性介质中，亲核试剂进攻带有较少取代基的C原子，引起开环生成醇盐负离子，该负离子再发生质子化。反应活性归因于三元环较高的环张力，故很容易开环。

$$B:^- + -C-C-(\text{环氧}) \longrightarrow -C(B)-C(O^-)- \xrightarrow{H^+} -C(B)-C(OH)-$$

(a)$HOCH_2CH_2OH$　(b)$CH_3OCH_2CH_2OH$　(c)$CH_3NHCH_2CH_2OH$　(d)$CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

碱引发开环反应需要很强的碱，因为强碱性的 O^- 将成为醇盐的一部分。酸引发的开环反应在弱碱例如亲核溶剂的作用下即可进行。因为氧原子发生质子化而生成的弱碱 OH 将成为产物醇中的一部分。

问题 14.27　(a)给出 C_2H_5MgBr 和环氧乙烷发生 S_N2 加成反应的产物；(b)Grignard 试剂和环氧乙烷的加成反应在合成上有什么用途？

解　(a)

$$\boxed{C_2H_5}MgBr + H_2C\overset{O}{-}CH_2 \xrightarrow{(S_N2)} \boxed{C_2H_5}-CH_2-CH_2\bar{O}\ \overset{+}{M}gBr \xrightarrow{H_2O} C_2H_5CH_2CH_2OH$$

1-丁醇

(b)它是一种使碳链增长的好方法。Grignard 试剂中的 R 基团每次可增长—CH_2CH_2OH。

问题 14.28　解释下列 ^{14}C 标记的氯代环氧烷的反应产物。

$$CH_3O^- + H_2{}^{14}C\overset{O}{-}CHCH_2Cl \longrightarrow CH_3O^{14}CH_2CH\overset{O}{-}CH_2 + Cl^-$$

解　CH_3O^- 进攻带有较少取代基的 ^{14}C，生成中间体醇盐 $CH_3O^{14}CH_2CH(O^-)CH_2Cl$，该反应为 S_N2 历程，然后发生 Cl^- 的取代生成新的环氧烷，这一步也是 S_N2 历程。

2. S_N1 开环反应

在酸性条件下，质子化的环氧烷可发生开环生成碳正离子中间体。

问题 14.29　概括下面化合物和 CH_3OH 在酸性(H^+)和碱性(CH_3O^-)介质中的反应机理，并说明生成不同异构体的原因。

$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CH_2$$

解　CH_3O^- 通过 S_N2 机理进攻带有较少取代基的 C 原子。

$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CH_2 + {}^-:\ddot{O}CH_3 \xrightarrow{HOCH_3} (CH_3)_2C(OH)-CH_2OCH_3$$

1,1-二甲基环氧乙烷

在酸性条件下，反应按 S_N1 机理进行，生成更稳定的 $3°R^+$。亲核溶剂和带有较多取代基的 C 原子成键。

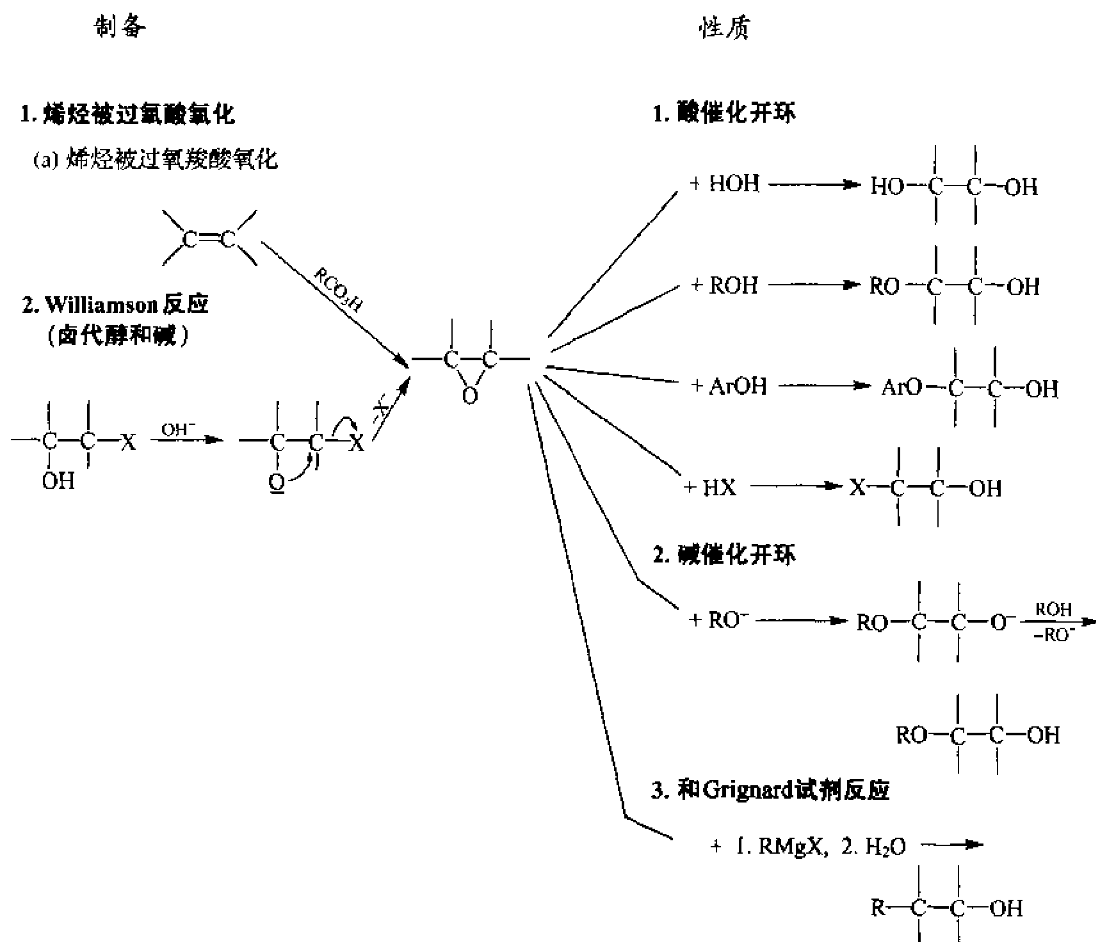
$$(CH_3)_2C\overset{O}{-}CH_2 \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C\overset{^+OH}{-}CH_2 \longrightarrow (CH_3)_2\overset{+}{C}CH_2OH\ (3°\ R^+) \xrightarrow{CH_3\ddot{O}H,\ -H^+} (CH_3)_2C(OCH_3)CH_2OH$$

$$(CH_3)_2C\overset{^+OH}{-}CH_2 \not\longrightarrow (CH_3)_2C(OH)-\overset{+}{C}H_2\ (1°\ R^+)$$

问题 14.30　说明 (*R*)-$CH_3CH_2CH—CH_2$（环氧）和 CH_3OH 在酸性条件下反应所得产物为构型翻转产物，极少发生外消旋化。

解 ☞　当质子化的环氧烷发生开环反应时，CH_3OH 分子从 C^- 的背面进攻。C^- 离子附近新生成的羟基还未离去，阻止 CH_3OH 分子的正面进攻。因此导致手性碳原子发生构型翻转。由于基团的优先级次序没有发生变化，所以产物的构型为(S)构型。

14.9　环氧化物化学小结

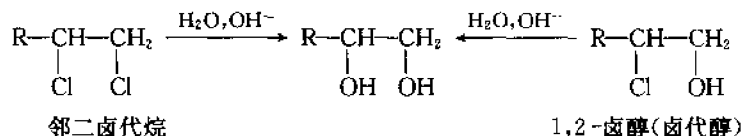


C. 二　醇

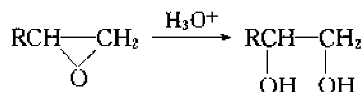
14.10　1,2-二醇的制备

1. 烯烃的氧化(见表 6-1 和问题 6.28)

2. 邻二卤代烷和卤代醇的水解

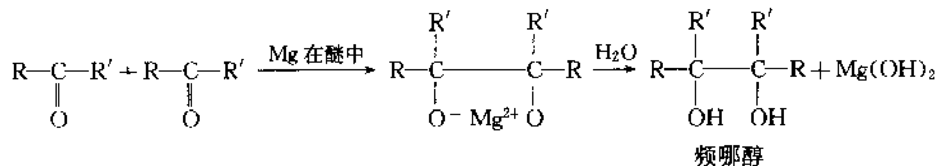


3. 环氧烷水解



4. 羰基化合物的还原二聚

对称的1,2-二醇,如已知的**频哪醇**,是由醛和酮的双分子还原制备的。

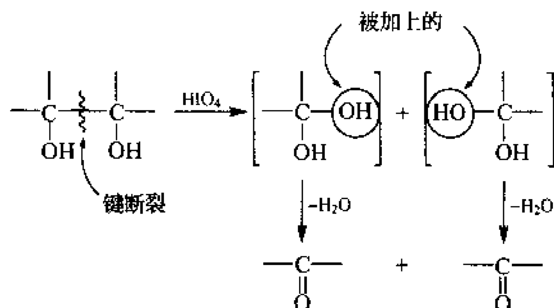


问题 14.31　利用(a)卤代烷水解和(b)羰基化合物的还原二聚反应,合成2,3-二苯基-2,3-丁二醇 $C_6H_5—C(OH)(CH_3)—C(OH)(CH_3)C_6H_5$ 时,所用原料是什么?

解 ☞　(a)$C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)ClC_6H_5$　或　$C_6H_5C(CH_3)ClC(CH_3)OHC_6H_5$,(b)$C_6H_5COCH_3$

14.11　二醇的特有反应

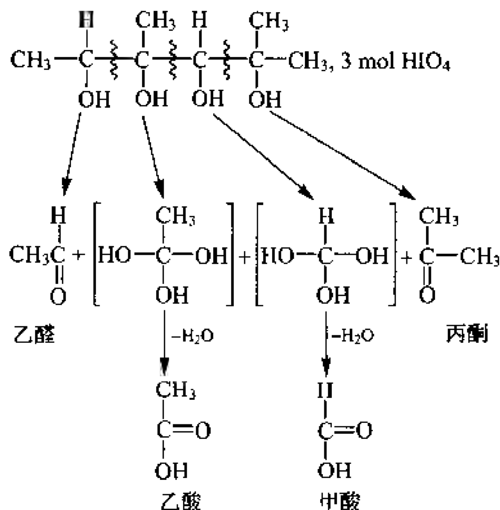
1. 高碘酸(HIO_4)或四乙酸铅[$Pb(AcO)_4$]氧化裂解



1°OH生成$H_2C═O$;2°OH生成醛RCHO;3°OH生成酮$R_2C═O$。对于多元醇,若两个OH相邻称为一个"毗邻",氧化时消耗HIO_4的摩尔数就等于毗邻的数目。

问题 14.32　给出HIO_4氧化2,4-二甲基-2,3,4,5-己四醇的反应产物及消耗的HIO_4的摩尔数。用锯齿线表示毗邻羟基。

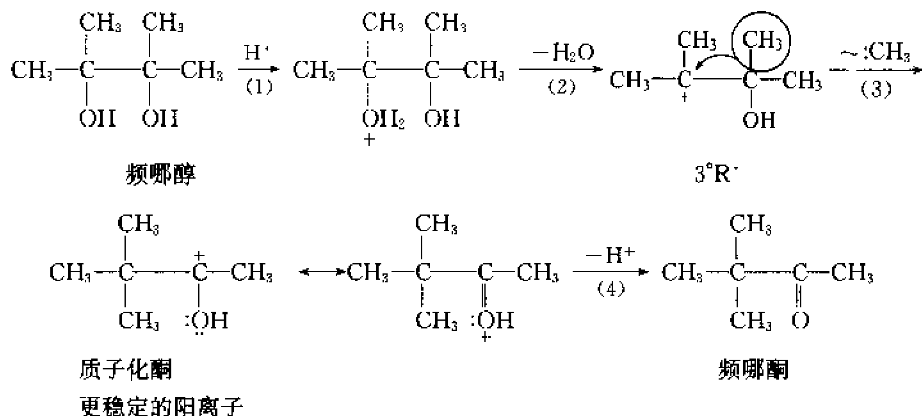
解 ☞



注意:中间的—C—OH被氧化为—COOH,因为它两边的C—C键都发生断裂。

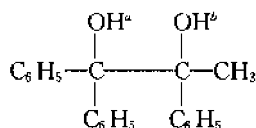
2. 频哪醇重排

酸化的二醇可以发生重排生成醛和酮。共分四步:(1)OH 的质子化;(2)失去 H_2O 生成 R^+;(3) :H, :R 或 Ar: 进行 1,2-迁移生成更稳定的阳离子;(4)失去 H^+ 得到产物。



对于不对称的二醇,所得产物取决于以 H_2O 的形式脱去哪个 OH 能生成更稳定的 R^+ 及哪个基团发生迁移。迁移能力大小为 Ar>H 或 R。

问题 14.33　给出 1,1,2-三苯基-1,2-丙二醇发生频哪醇重排时主要产物的结构式,并指出发生质子化的 OH 和迁移基团。

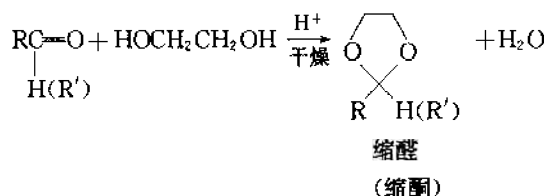


解 ☞　脱去 OH^a 生成更稳定的 $(C_6H_5)_2C^+—C(OH)(C_6H_5)CH_3$,其中 C_6H_5,而不是 CH_3 发生迁移,生成的主要产物为: $(C_6H_5)_3C—\underset{\underset{O}{\|}}{C}—CH_3$

CH_3 迁移将生成: $(C_6H_5)_2C(CH_3)\underset{\underset{O}{\|}}{C}—C_6H_5$,它是脱去 OH^b 而生成的。

3. 和羰基化合物反应(参见 15.3 节)

在无水的酸性介质中,羰基化合物和二醇反应生成 1,3-环醚。如果羰基化合物为醛,生成的产物称为**缩醛**;如果是酮,生成的产物称为**缩酮**。



14.12 二醇化学小结

制备

1. 烯烃氧化

$$RCH{=}CHR \xrightarrow[2.H_2O]{1.RCO_3H} RCH(OH){-}CH(OH)R$$

$$RCH{=}CHR \xrightarrow{KMnO_4} RCH(OH){-}CH(OH)R$$

2. 水解

二卤化物 $RCHX{-}CHXR \xrightarrow{OH^-} RCH(OH){-}CH(OH)R$

卤代醇 $RCH(OH){-}CHXR \xrightarrow{OH^-} RCH(OH){-}CH(OH)R$

环氧化物 $RCH{-}CHR$（O 桥）$\xrightarrow{H_2O,\ H^+} RCH(OH){-}CH(OH)R$

3. 羰基化合物的还原二聚

醛 $RCHO \xrightarrow{1.Mg;\ 2.H_2O} RCH(OH){-}CH(OH)R$

酮 $R_2C{=}O + Mg(HCl) \longrightarrow R_2C(OH){-}C(OH){-}R_2$

性质

1. 酯化

$+ R'COX \longrightarrow RCH(OOCR'){-}CH(OOCR')R$（R'COO, OOCR'）

2. 氧化

$+ KMnO_4 \longrightarrow 2RCOOH$

$+ HIO_4 \longrightarrow 2RCH{=}O$

3. 频哪醇重排

$+ H_2SO_4 \longrightarrow R_3C{-}C({=}O){-}R$

4. 环状缩醛或缩酮

$+ >C{=}O \longrightarrow$ 环状缩醛（缩酮）

4. 生成二醇的立体化学

(a) 由环烯烃出发

环烯烃 $\xrightarrow{RCO_3H}$ 反式-产物

环烯烃 $\xrightarrow{KMnO_4}$ 顺式-产物

(b) 由对称烯烃出发

顺式-烯烃 $\xrightarrow{RCO_3H}$ 外消旋体 $\xleftarrow{KMnO_4}$ 反式-烯烃

顺式-烯烃 $\xrightarrow{KMnO_4}$ 内消旋体 $\xleftarrow{RCO_3H}$ 反式-烯烃

D. 硫 醚

14.13 概述

硫醚是硫原子取代醚分子中的氧原子所得的一类类似醚的化合物。其通式为 RSR。

14.14 制备

硫醚的制备主要通过 RS^- 和 R′X 或 $R'OSO_3Ar$(芳基磺酸酯)发生 Williamson S_N2 取代反应。RS^- 由酸性的 RSH 和 NaOH 反应而得。

$$CH_3S^-Na^+ + CH_3CH_2{-}Br \longrightarrow CH_3SCH_2CH_3 + NaBr$$

乙基甲基硫醚

问题 14.34 解释为什么 HS^- 和 RX 的反应很少被用来合成 RSH?

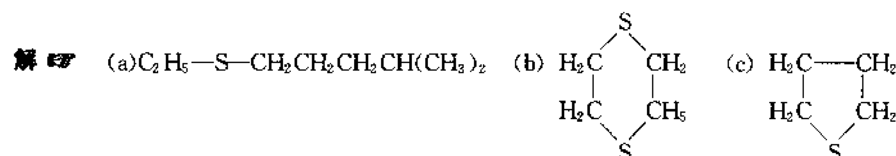
解 ☞ 分子和离子中的硫原子都是很好的亲核中心，因此，在碱性条件下，一旦生成 RSH，它将继续和碱反应生成 RS^-，RS^- 和 RX 反应生成硫醚。由于这个原因常用硫脲和 RX 反应制备硫醇（问题 13.25）。

问题 14.35 给出下列反应中期望的有机主产物。

(a) $C_2H_5SH + (CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2Br \xrightarrow{OH^-}$

(b) $ICH_2CH_2I + HSCH_2CH_2SH \xrightarrow{OH^-}$

(c) $Na_2S(1\ mol) + BrCH_2CH_2CH_2CH_2Br \longrightarrow$

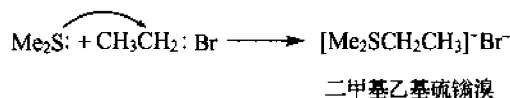


解 ☞ (a) $C_2H_5—S—CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (b) (c)

14.15 化学反应

RSR 和 ROR 的化学性质有很大的区别。ROR 不发生下述反应就足以说明其区别。

1. 和 R′X 反应生成稳定的硫鎓盐，$R_2R'S:^+X^-$



醚不发生这一反应，因为—Ö—的亲核性比 —S̈— 弱。

2. 还原(氢解)

这一反应需要 **Raney Ni 催化剂**（H_2 被吸附在 Ni 上）。

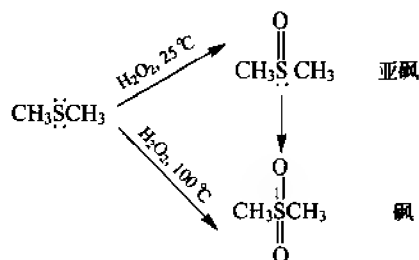
$$R—S—R' + H_2 \xrightarrow{\text{Raney Ni}} RH + R'H + H_2S$$

问题 14.36 欲使硫醚氢解后得到单一的烷烃化合物，硫醚必须具有哪些结构特点？

解 ☞ 硫醚必须带有两个相同的 R，或者必须是环状的。

3. S原子上的氧化

硫醚的氧化产物可以是带有一个氧原子的亚砜或带有两个氧原子的砜。



问题 14.37 解释为什么含有不同 R 或 Ar 基团的硫鎓盐和硫醇可归属为对映体？

解 ☞ 这些化合物分子中的 S 原子包含 3 个 σ 键和一对未成键电子。根据 HON 规则（参见 2.3 节），这些 S 原子采用 sp^3 杂化轨道。如果所有的连接基团不相同，S 原子就是手性中心。注意在图 14-2 中，即使 1 个 sp^3 杂化轨道占用了一对未成键电子，这种手性现象仍普遍存在。尽管存在一对孤对电子，但这些分子的立体结构可以解析的事实表明其分子并不发生构型翻转。这种构型的刚性是第三周期元素的特点（S，P），第二周期元素却不具备这些特点（C，N）。

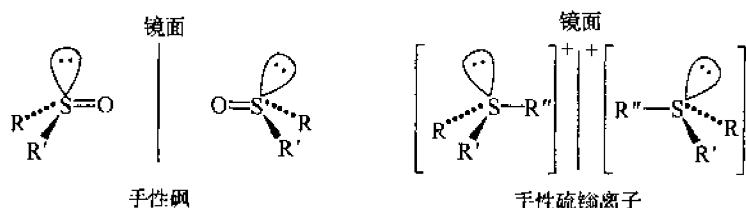


图 14-2

问题 14.38　因为$(CH_3)_2\ddot{S}=\ddot{O}$:是两可亲核试剂，它和$CH_3I$反应可生成$[(CH_3)_3S^+=O]I^-$或$[(CH_3)_2S=O—CH_3]I^-$。(a)这两种产物可用什么光谱来鉴定？(b)预测主产物。

解 ☞　(a)使用 NMR 谱。在$[(CH_3)_3S^+=O]I^-$中，所有 H 原子都是等价的，可观察到一个单峰。注意 S 含有偶数个质子和中子，所以不产生核自旋吸收。$[(CH_3)_2S=\overset{+}{O}—CH_3]I^-$含有两种不同的 H 原子，因此可观察到 2 个峰。(b)因为 S 原子的亲核性远比 O 原子强，因此产物几乎全是$[(CH_3)_3S^+=O]I^-$。

补充问题

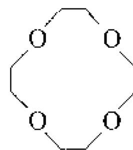
问题 14.39　写出下列化合物的结构式和 IUPAC 命名：(a)n-丙基丙烯基醚；(b)异丁基叔丁基醚；(c)12-冠-4-醚。

解 ☞

(a)$CH_3CH_2CH_2—O—CH=CHCH_3$　1-(n-丙氧基)-1-丙烯；

(b) $CH_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH_2—O—\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{CH_3}{\underset{|}{C}}}}—CH_3$　2-异丁氧基-2-甲基丙烷；

(c)



问题 14.40　写出下列化合物的结构式：(a)乙二醇；(b)丙二醇；(c)亚丙基二醇。

解 ☞　(a) $HOCH_2CH_2OH$；　(b) $CH_3CHOHCH_2OH$；　(c) $HOCH_2CH_2CH_2OH$。

问题 14.41　解释为什么二甲醚中 C—O—C 的键角大于水的 H—O—H 键角(112°对 105°)？

解 ☞　在二甲醚分子中两个甲基间的范德华斥力大于水分子中两个 H 原子间的斥力，因为甲基大于 H 原子，而且含有的电子也多。

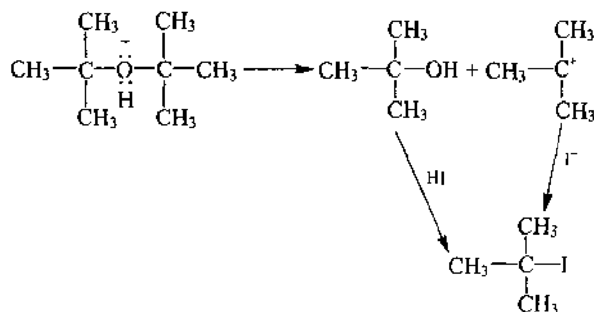
问题 14.42　利用(a)化学检验方法，(b)光谱检验方法来区别醚和醇。

解 ☞　(a)1°和 2°醇可以氧化，在用酸性 CrO_3 溶液检验时发生正的反应(橙色变为绿色)。所有分子量适中的醇加入 Na 后都放出 H_2。干的醚类不发生上述两个反应。

(b)醇的 IR 图谱中，在 3500cm^{-1}处有 O—H 的伸缩振动吸收，而醚类则没有。比较它们的 IR 图谱是区别这两种官能团的最好方法。

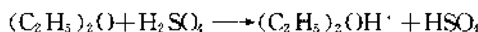
问题 14.43　为什么二叔丁基醚很容易被 HI 分解？

解 ☞　在 HI 作用下，醚将发生质子化。氧𬭩离子很容易裂解生成 t-丁醇和相对稳定的叔丁基碳正离子。碘负离子和碳正离子结合，同时醇也和 HI 反应，结果只得到 t-丁基碘。



问题 14.44　写出区别 C_5H_{12} 和 $(C_2H_5)_2O$ 的化学方法。

解 ☞　和 C_5H_{12} 不同，$(C_2H_5)_2O$ 是一个碱，它可以溶于 H_2SO_4。



$$(C_2H_5)_2O+H_2SO_4 \longrightarrow (C_2H_5)_2OH^+ + HSO_4^-$$

问题 14.45　概括环氧乙烷衍生物发生酸或碱催化加成的反应机理，并给出与下列化合物加成时所得产物的结构式：(a) H_2O；(b) CH_3OH；(c) CH_3NH_2；(d) CH_3CH_2SH。

解 ☞　在酸催化下，首先 O 原子发生质子化。

$$H:A + -\overset{|}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}\overset{|}{C}- \longrightarrow :A^- + -\overset{|}{C}\underset{\overset{+}{O}H}{\diagdown\!\diagup}\overset{|}{C}- \xrightarrow[\text{或 } S_N1]{S_N2} -\overset{A}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$$

质子化的环氧乙烷衍生物可以和亲核溶剂如 CH_3OH 反应：

$$CH_3\ddot{O}H : + -\overset{|}{C}\underset{\overset{+}{O}H}{\diagdown\!\diagup}\overset{|}{C}- \longrightarrow -\underset{CH_3\overset{+}{O}H}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}- \xrightarrow{-H^+} -\underset{CH_3O}{\overset{|}{C}}-\underset{OH}{\overset{|}{C}}-$$

在碱催化下，亲核试剂进攻带有较少取代基的 C 原子，引起环破裂，生成醇盐负离子，然后醇盐负离子发生质子化。这一反应的活性归因于三元环高的张力，它很容易发生裂解。

$$B:^- + -\overset{|}{C}\underset{O}{\diagdown\!\diagup}\overset{|}{C}- \xrightarrow{S_N2} -\overset{B}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{O^-}{C}}- \xrightarrow{H^+} -\overset{B}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}-\overset{|}{\underset{OH}{C}}-$$

(a) $HOCH_2CH_2OH$　(b) $CH_3OCH_2CH_2OH$　(c) $CH_3NHCH_2CH_2OH$　(d) $CH_3CH_2SCH_2CH_2OH$

问题 14.46　给出下列化合物从(A)～(F)的结构式：

$$H_2C{=}CH_2 + (A) \longrightarrow ClCH_2CH_2OH \xrightarrow[\text{加热}]{H_2SO_4} (B) \xrightarrow{\text{醇}/KOH} (C)$$

$$(CH_3)_3CBr + \text{醇}/KOH \longrightarrow (D) \xrightarrow{HOCl} (E) \xrightarrow{NaOH} (F)$$

解 ☞　(A) $HOCl$　(B) $ClCH_2CH_2{-}O{-}CH_2CH_2Cl$　(C) $H_2C{=}CH{-}O{-}CH{=}CH_2$

(D) $(CH_3)_2C{=}CH_2$　(E) $(CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Cl$　(F) $(CH_3)_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH_2$

(F)即 1,1-二甲基环氧乙烷，它的生成是发生分子内 S_N2 反应的结果：

$$(CH_3)_2\underset{OH}{\underset{|}{C}}{-}CH_2Cl \xrightarrow[NaOH]{\text{浓}} \left[(CH_3)_2\underset{O^-}{\underset{|}{C}}{-}CH_2{-}Cl\right] \longrightarrow (CH_3)_2C\underset{O}{\diagdown\!\diagup}CH_2 + Cl^-$$

问题 14.47　n-丁基乙基醚(A)或甲基 n-戊基醚(B)，哪个分子的质谱图和下列质谱峰一致：$m/e=102,87$ 和 59(基峰)。给出合理的碎片结构。

解 ☞　$\overset{\beta'}{C}H_3\overset{\alpha'}{C}H_2O\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2CH_2CH_3$ (A)　　$\overset{\alpha'}{C}H_3O\overset{\alpha}{C}H_2\overset{\beta}{C}H_2CH_2CH_2CH_3$ (B)

母体离子 P^+ 的 $m/e=102$，即醚的分子量。其他离子峰由下列方式产生：

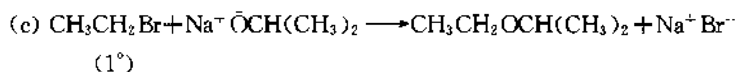
$$102-15(CH_3)=87;\ 102-43(C_3H_7)=59$$

醚的母体离子 P^+ 的裂解通常发生在 $C^\alpha-C^\beta$ 键。(A)裂解生成 $H_2\overset{+}{C}{-}OCH_2CH_2CH_2CH_3$ ($m/e=87$, $C^{\alpha'}-C^{\beta'}$ 断裂)和 $CH_3CH_2O{-}\overset{+}{C}H_2$ ($m/e=59$, $C^\alpha-C^\beta$ 断裂)，正好符合上述数据。(B)发生 $C^\alpha-C^\beta$ 断裂生成正离子 $CH_3O{=}\overset{+}{C}H_2$ ($m/e=45$)，但并未观察到这一离子峰。

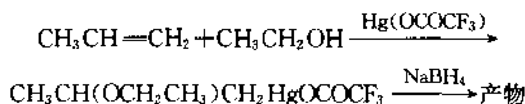
问题 14.48　用苯、甲苯、苯酚、环己醇、不超过 3 个碳原子的脂肪族化合物及任何溶剂和无机试剂合成下列醚：(a)二苄醚；(b)二正丁基醚；(c) 乙基异丙基醚；(d) 环己基甲基醚；(e) p-硝基苯基乙基醚；(f)二乙烯基醚；(g)二苯基醚。

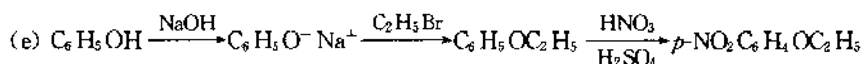
解 ☞　(a) $C_6H_5CH_3 \xrightarrow[\text{光}]{Cl_2} C_6H_5CH_2Cl \xrightarrow[H_2O]{OH^-} C_6H_5CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4} (C_6H_5CH_2)_2O$

(b) $\boxed{CH_3CH_2}{-}MgBr + CH_2\underset{}{\overset{O}{\diagup\!\diagdown}}CH_2 \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ \text{反应}} \boxed{CH_3CH_2}\ CH_2CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4}$



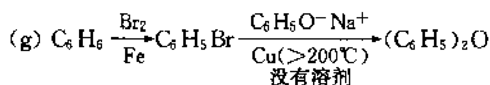
采用 1°RX 可减少竞争的 E2 消除反应，或采用





采用 Williamson 合成法合成芳基烷基醚时，要求 Ar 为亲核试剂 ArO^-，而不是芳基卤的一部分。因为 ArX 不容易发生 S_N2 取代反应。注意由于 ArOH 的酸性比 ROH 更强，它在 OH^- 的作用下就可以转变为 ArO^-，不像 ROH 需要 Na 的作用。

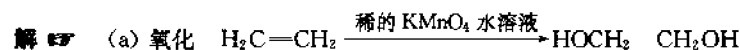
(f) 见问题 14.46 中的化合物(A)、(B)和(C)。乙烯醇 $CH_2=CHOH$，不能用作原料，因为它不稳定，重排后生成 CH_3CHO。双键必须在醚键形成后再引入。



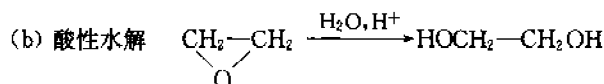
苯酚不能发生分子间脱水。虽然卤代芳烃不能用作典型的 Williamson 合成的底物，但在高温和 Cu 的催化下，也可以发生改进的 Williamson 反应。

问题 14.49　由下列化合物出发合成乙二醇：(a)乙烯；(b) 环氧乙烷；(c)1,2-二氯乙烷。

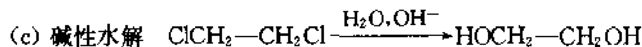
解☞ (a) 氧化



(b) 酸性水解

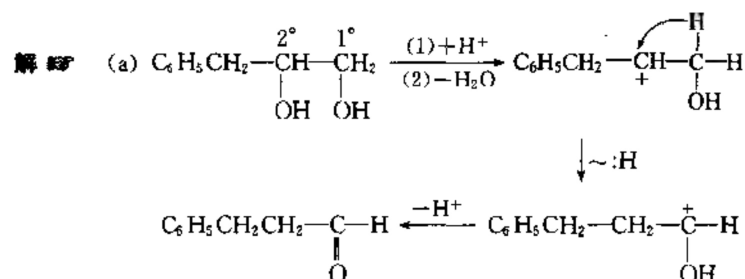


(c) 碱性水解

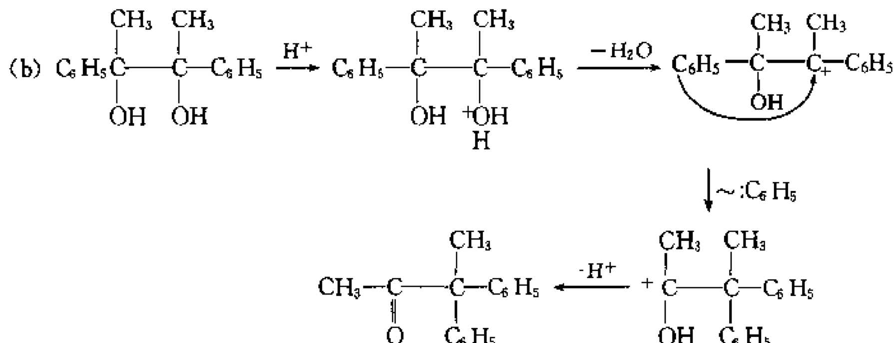


问题 14.50　写出下列物质发生频哪醇重排反应的步骤和产物：(a)3-苯基-1,2-丙二醇；(b)2,3-二苯基-2,3-丁二醇。

解☞



2° OH 比 1° OH 更容易发生质子化而脱去 H_2O。



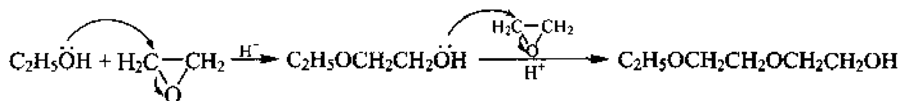
因为对称的频哪醇只能生成一种 R^+，因此产物取决于基团的迁移能力，C_6H_5 的迁移能力较大，产物由 C_6H_5 的迁移决定。

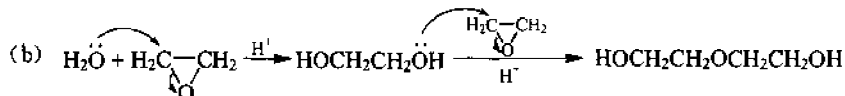
问题 14.51　利用环氧乙烷合成下列水溶性有机溶剂：

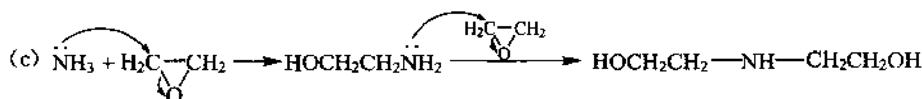
(a)卡必醇($C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$)；　(b)二甘醇($HOCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$)；

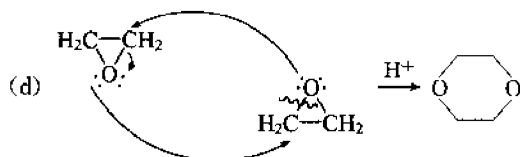
(c)二羟乙基胺($HOCH_2CH_2NHCH_2CH_2OH$；　(d)1,4-二噁烷( )。

解 ☞ (a)



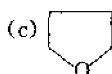




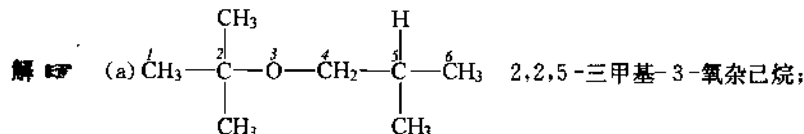


问题 14.52 醚，尤其是含有多个醚键的化合物，也可以用"氧杂"来命名。在确定最长碳链时，O 原子可以被当作 C 原子计算，命名时用数字标明 O 原子的位置，并在对应烷烃名前加"氧杂"。采用这一方法给下列化合物命名：

(a)$(CH_3)_3COCH_2CH(CH_3)_2$　(b)$C_2H_5OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$

(c) 　(d)

四氢呋喃　二噁烷

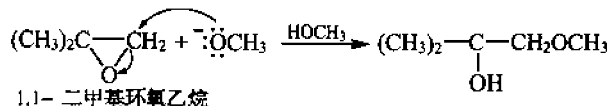
解 ☞  2,2,5-三甲基-3-氧杂己烷；

(b)$CH_3CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH$　3,6-二氧杂-1-辛醇；

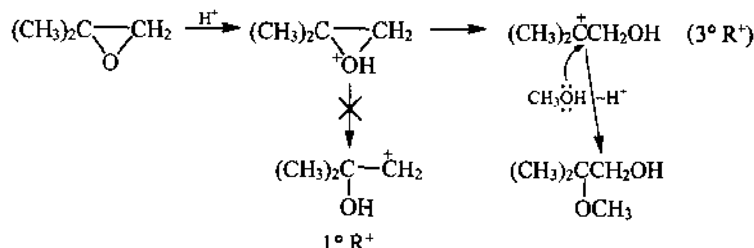
(c)氧杂环戊烷；　(d)1,4-二氧杂环己烷。

问题 14.53 概括 1,1-二甲基环氧乙烷和 $(CH_3)_2C—CH_2$（O 环）CH_3OH 在酸性(H^+)和碱性(H_3O^-)介质中反应的机理，并解释生成不同异构体的理由。

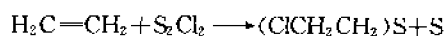
解 ☞ 在碱性介质中，CH_3O^- 以 S_N2 机理进攻带有较少取代基的 C 原子。



在酸性介质中，按 S_N1 机理进行，生成更稳定的 3° R^+：



问题 14.54　由乙烯合成芥子气$(ClCH_2CH_2)_2S$。

解 ☞　

$$H_2C=CH_2+S_2Cl_2 \longrightarrow (ClCH_2CH_2)S+S$$

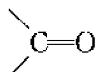
问题 14.55　化合物 $C_3H_8O_2$ 不发生 HIO_4 氧化反应。写出所有可能的结构式，并指出如何用 IR 和 NMR 图谱区别它们(注意偕位二醇不讨论，因为它们通常不稳定)。

解 ☞　分子中无不饱和度，因此不存在环和多重键。O 原子一定是以 C—O—H 或 C—O—C 形式存在。这个化合物可能是二醇、羟基醚或二醚。不发生 HIO_4 反应，可排除邻位二醇。可能结构有：二醇 $^1HOCH_2^2CH_2^3CH_2^2OH^1$（A）；两种羟基醚 $^1HOCH_2^2CH_2^3OCH_3^4$（B）和 $^1HOCH_2^2OCH_2^3CH_3^4$(C)；和一个二醚(缩醛)，$CH_3OCH_2OCH_3$(D)。(D)用 IR 即可确认，它不含 OH，无 O—H 伸缩振动，在 $2950cm^{-1}$ 以上区域无吸收峰。利用 NMR 可将(A)和(B)及(C)区分开。(A)只有 3 种等价 H 原子，如上所标。而(B)和(C)都含有 4 种 H 原子。在二甲亚砜中，(C)的 NMR 图谱上所有 H 的吸收峰都发生裂分：H^3 为四重峰，H^4 为三重峰，它们相互偶合；H^2 为双峰，H^1 为三重峰，它们相互偶合。(B)在 DMSO 中的 NMR 图谱，H^4 为尖锐的单峰，积分值代表 3 个 H。可能还存在其他的不同点，但上述现象已足够区分它们。所用 DMSO 都是氘代的，即$(CD_3)_2SO$，以避免干扰。

第15章 羰基化合物：醛和酮

15.1 概述和命名

羰基化合物分子中只有 H、R 或 Ar 和羰基相连。

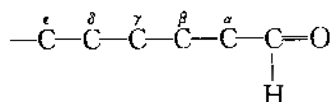


醛分子中至少有一个 H 原子和羰基相连，而酮只有 R 或 Ar 与羰基相连。

醛

IUPAC 命名法，选择包含—CH ═O 在内的最长 C 链为主链，并用后缀“醛”取代烷烃名中的“烷”。CHO 的 C 原子编号为 1。对于含有两个—CHO 基团的化合物在烷烃名后加后缀“二醛”。当含有其他更高优先级的官能团时，—CHO 称为“甲酰基”。

习惯命名法用后缀“-aldehyde”(醛)取代相应羧酸名的后缀“-ic”(-oic 或-oxylic)和“酸”。主链上取代基的位置用希腊字母表示；例如：



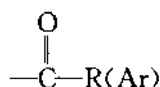
长链的末端 C 原子用 ω(omega)表示。

当环上连有—CHO 基团时，该化合物也称为醛[见问题 15.3(c)]。

酮

习惯命名法将 R 或 Ar 的名称都放在“酮”的前面。**IUPAC 命名法**则用后缀“酮”取代最长碳链名称中的“烷”。

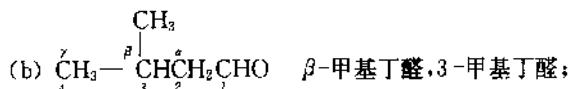
分子中含有更高优先级命名的官能团，例如—COOH 时，羰基以前缀“酮”表示。这样 $CH_3COCH_2CH_2COOH$ 称为 4-酮戊酸。基团



称为酰基，例如—$COCH_3$ 为乙酰基。苯基酮常用酰基加后缀“苯酮”来命名[见问题 15.1(e)]。

问题 15.1 采用习惯命名法和 IUPAC 命名法给下列化合物命名：(a) CH_3CHO；(b) $(CH_3)_2CHCH_2CHO$；(c) $CH_3CH_2CH_2CHClCHO$；(d) $(CH_3)_2CHCOCH_3$；(e) $CH_3CH_2COC_6H_5$；(f) $H_2C{=}CHCOCH_3$。

解 ☞ (a)乙醛(由乙酸而来)，乙醛；



(b) $\overset{\gamma}{\underset{4}{C}}H_3-\overset{\beta}{\underset{3}{C}}H(CH_3)\overset{\alpha}{\underset{2}{C}}H_2\underset{1}{C}HO$ β-甲基丁醛，3-甲基丁醛；

(c) α-氯戊醛，2-氯戊醛；

(d)甲基异丙基酮，3-甲基-2-丁酮；

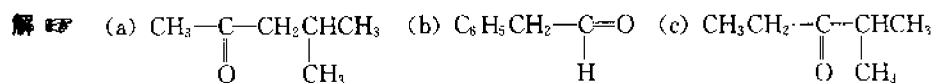
(e)乙基苯基酮，1-苯基-1-丙酮；

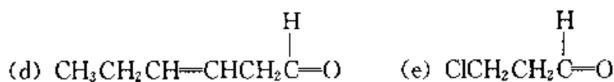
(f)甲基乙烯基酮，3-丁烯-2-酮；

羰基(C═O)的命名优先级高于(C═C)基。

问题 15.2 写出下列化合物的结构式：(a)甲基异丁基酮；(b)苯基乙醛；(c)2-甲基-3-戊酮；(d)3-己烯醛；(e) β-氯丙醛。

解 ☞



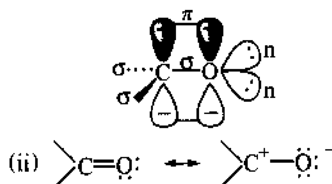


问题 15.3 给下列化合物命名：(a)$OHCCH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$；(b)*p*-$OHCC_6H_4SO_3H$；(c)$H_3C$—△—CHO；(d)*o*-$BrC_6H_4CHO$。

解 ☞ (a)2-甲基-1,6-己二醛；(b)—SO_3H 比—CHO 优先，所以称为 *p*-甲酰基苯磺酸；(c)相应的酸为 2-甲基环丙烷甲酸，这里羧基被醛基替换，即 2-甲基环丙烷甲醛；(d)用"醛"替换苯甲酸的"酸"：即 *o*-溴-苯甲醛(也称为 2-溴苯甲醛)。

问题 15.4 (a)画出羰基的(i)原子轨道表示式和(ii)共振结构；(b)C═O 和 C═C 的主要区别是什么？

解 ☞ (a) (i)C 原子是 sp^2 杂化，且 3 个 σ 键处于一个平面，它的键角接近 120°。每个未成键电子对位于非键轨道(n)。C 和 O 的 *p* 原子轨道从侧面重叠所形成的大 π 键所在平面和 σ 键所在平面相互垂直。



(ii) $\rangle C{=}\ddot{O}: \longleftrightarrow \rangle C^{+}{-}\ddot{O}:^{-}$

在这种情况下，极性共振结构对杂化有较大贡献，同时，对 C═O 化学性质也有深远的影响。

(b) C═C 基团无极性，因此 π 键是亲核中心，C═O 中的 π 键有极性，使得 C 原子成为亲电中心，而 O 原子成为亲核中心。

问题 15.5 说明下列现象：(a)*n*-丁醇的沸点为 118℃，而 *n*-丁醛的沸点为 78℃，但它们的分子量很接近，分别为 74 和 72；(b)C═O 的键长(0.122nm)比 C—O 的键长短(0.141nm)；(c)丙酮的偶极矩(2.52D)比 1-丁烯的大(0.3D)；(d)羰基化合物比相应的烷烃在水中的溶解度大。

解 ☞ (a) 醇分子间的氢键是其沸点较高的主要原因。

(b) 在羰基中，C 和 O 之间共用两对电子，因此使双键更短更强。

(c) 结构上的极性贡献[参见问题 15.4(a) (ii)]导致醛类具有较大的偶极矩。

(d) 羰基氧原子和水形成氢键使得羰基化合物比烷烃更容易溶于水。

问题 15.6 比较醛和酮的稳定性和反应活性。

解 ☞ 如同烯烃，烷基取代基降低了不饱和分子的焓，因此含有两个 R 基的酮的焓比含有一个 R 基的醛的焓低。供电子基可降低羰基 C 原子的亲电性，从而降低了酮的反应活性。另外，取代基 R，尤其是体积较大的取代基，使得反应试剂更难靠近 C 原子。

问题 15.7 列表给出烃和有机 Cl、O 及 N 化合物相应的连续氧化状态。

解 ☞ 见表 15-1。

表 15-1

	氧化 →				
烃	CH_3CH_3	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$		
卤化物	—	CH_3CH_2Cl	CH_3CHCl_2	CH_3CCl_3	CCl_4
含氧化合物	—	CH_3CH_2OH	CH_3CHO	CH_3COOH	CO_2
含氮化合物	—	$CH_3CH_2NH_2$	$CH_3CH{=}NH$	$CH_3C{\equiv}N$	$H_2N{-}C{\equiv}N$
	← 还原				

15.2 制备

如表 15 - 1 所示，$-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ 的氧化状态位于 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}OH$ 和—COOH 之间,因此醛 RCHO 和酮 $R_2C=O$ 是分别氧化 1° RCH_2OH 和 2° R_2COH 得到的。醛也可通过还原其相应的羧酸或羧酸的衍生物 RCOX 而制得,但酮却不能用这一方法合成。水解和羰基 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$ 一样处于相同氧化状态的其他基团（—C≡C—,—CCl_2—, $-\underset{|}{C}=NH$)也可得到羰基 $-\underset{|}{C}=O$ 。

氧化制备法

1. 1° $RCH_2OH \longrightarrow RCHO$ 和 2° $R_2CHOH \longrightarrow R_2C=O$,参见 13.3 节。

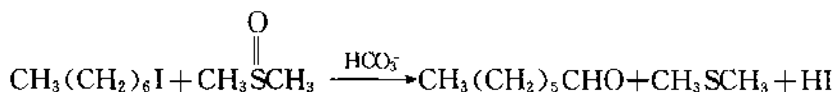
醇是合成羰基化合物最重要的前体,而且很容易得到。较复杂的醇由简单羰基化合物和 Grignard 试剂反应来制备。通常采用 MnO_4^- 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 在酸性介质中将 2°R_2CHOH 氧化为 R_2CO。然而将 RCH_2OH 氧化为 RCHO,又不发生从 RCHO 到 RCOOH 的氧化反应,则需要特殊试剂。这些试剂包括:

(a)吡啶鎓氯铬酸盐(PCC):$C_5H_5NH^+(CrO_3Cl)^-$(最好的方法);

(b)热的 Cu(只适用于容易气化的 ROH);(c)MnO_2(温和氧化剂,只适用于烯丙型醇 $RCH=CHCH_2OH$ 或苄基型醇 $ArCH_2OH$);(d)$Na_2Cr_2O_7/H_2SO_4$/丙酮(**Jones 试剂**,它可能生成 RCOOH)。

2. 1° RCH_2X(X=Cl,Br,I)或—OSO_2R'(Ar)+ $Me_2S=O \longrightarrow RCHO$

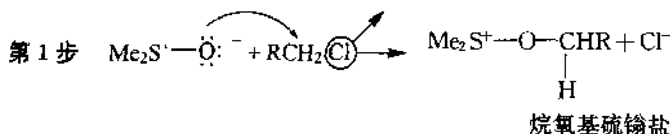
为防止醛的过度氧化,使用极为温和的氧化剂二甲基亚砜(DMSO)与 1°卤代烷或磺酸盐反应生成醛。这些反应试剂的氧化状态和醇相同:



$$CH_3(CH_2)_6I + CH_3\overset{O}{\overset{\|}{S}}CH_3 \xrightarrow{HCO_3^-} CH_3(CH_2)_5CHO + CH_3SCH_3 + HI$$

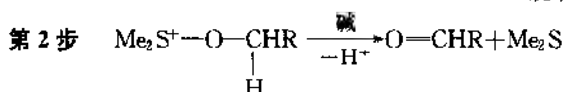
问题 15.8　给出 RCH_2Cl 和 DMSO 反应的机理。

解 ☞　这一反应为 S_N2 反应,第 1 步 Cl^- 被取代形成 C—O 键。然后通过 E2 β-消除反应脱去 H^+ 和 Me_2S,Me_2S 是很好的离去基团,如第 2 步所示。



第 1 步　$Me_2S^+-\ddot{O}:^- + RCH_2Cl \longrightarrow Me_2S^+-O-CHR(H) + Cl^-$

烷氧基硫鎓盐

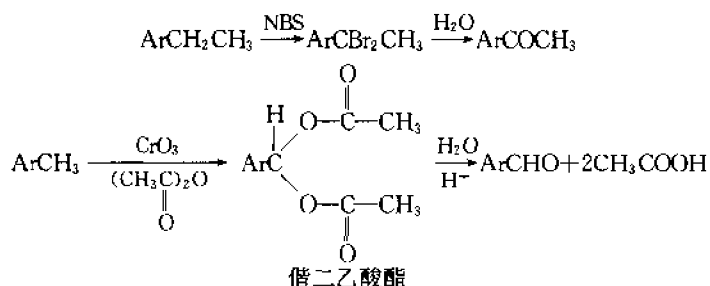


第 2 步　$Me_2S^+-O-CHR(H) \xrightarrow[-H^+]{碱} O=CHR + Me_2S$

3. 烷基芳烃:$ArCH_3 \longrightarrow ArCHO$, $ArCH_2R \longrightarrow ArCOR$

苄型的甲基和亚甲基可被氧化为与 C=O 具有相同氧化状态的基团,这些基团可水解生成 C=O 基团。

$$ArCH_2CH_3 \xrightarrow{NBS} ArCBr_2CH_3 \xrightarrow{H_2O} ArCOCH_3$$

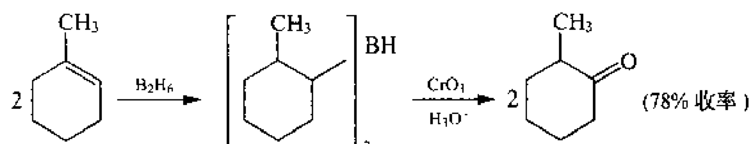


$$ArCH_3 \xrightarrow[(CH_3CO)_2O]{CrO_3} ArCH(OCOCH_3)_2 \xrightarrow[H^+]{H_2O} ArCHO + 2CH_3COOH$$

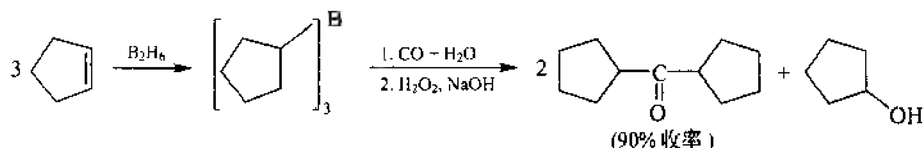
偕二乙酸酯

4. 烷基硼烷

(参见问题 6.19(f)的硼氢化)



带有较多 H 原子的乙烯基 C 原子转化为 C=O。经过羰基化-氧化过程,烯烃也可以转变为二烷基酮。

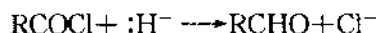


5. 氧化断裂

臭氧氧化分解烯烃(6.4 节末尾)和二元醇氧化断裂(14.11 节)都可生成羰基化合物。这些反应以前常用于化合物的结构确定,现在已经被光谱方法所取代。

羧酸衍生物 RCOX 或腈 RC≡N 的还原制备法

酰氯,R(Ar)COCl,在 $H_2/Pd(S)$存在下,可被还原为 R(Ar)CHO。这是一种温和的催化剂,不会将 RCHO 还原为 RCH_2OH(**Rosenmund 还原**)。在低温下,酰氯、酯(R(Ar)COOR)和腈(RC≡N)都可以被氢化叔丁基铝锂 $LiAlH[OC(CH_3)_3]_3$ 还原,然后水解得到醛。净反应即:H^-代替了 X^-,



$$RCOCl + :H^- \longrightarrow RCHO + Cl^-$$

参见 16.3 节 羧酸衍生物的制备。

和羰基 $-\overset{|}{C}=O$ 具有相同氧化态化合物的水解和水合制备法

1. $-CX_2-$,$-C(OCOR)_2$ 和 $-\overset{|}{C}(OR)_2$ (**缩醛或缩酮**)

这些基团都可以水解为羰基(见 15.4 节 缩醛化学)。

2. 炔烃

直接水合和通过硼氢化生成乙烯基硼再发生水合的间接水合,见 8.2 节。

问题 15.9　炔烃发生 $HgSO_4$ 催化水合反应时,只有哪种炔烃可以得到醛?

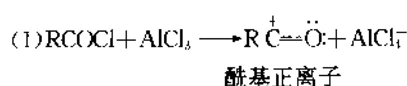
解 ☞　因为 C=C 双键和水加成符合马氏区域定向选择性规则,因此 RC≡CH 或 RC≡CR 水合都生成酮,只有 HC≡CH 水合生成醛,CH_3CHO。

芳烃的 Friedel-Crafts 酰基化制备法

在 $AlCl_3$ 存在下,芳烃可以与 RCOCl 或酸酐($R\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}R$)发生 Friedel-Crafts 酰基化反应,以高收率得到酮。

问题 15.10　说明在 $AlCl_3$ 存在下,ArH 和 RCOCl 发生酰化反应的机理。

解 ☞　这一反应机理和烷基化相似:



(1) $RCOCl + AlCl_3 \longrightarrow R\overset{+}{C}{=}\ddot{O}{:} + AlCl_4^-$

酰基正离子

$$(2)R\overset{+}{C}{=}\ddot{O}: + ArH \longrightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ / \\ Ar \\ \backslash \\ C{-}R \\ \| \\ O \end{array} \right]^- \xrightarrow{-H^-} \underset{\underset{O}{\|}}{ArC}{-}R$$

问题 15.11 芳烃(ArH)和酰氯的甲酰化反应可用于制备芳醛 ArCHO 吗?

解 不能。因为所需要的酰氯即甲酰氯(HCOCl)是不存在的。试图由甲酸(HCOOH · $SOCl_2$)来制备甲酰氯,结果只得到 HCl 和 CO 的混合物。

芳烃的甲酰化只能通过产生活性中间体 $:\ddot{O}{\equiv}\dot{C}{-}H$ 实现,这种活性中间体不能由 HCOCl 获得。**Gatterman-Koch 反应**是用 CO 和 HCl 的高压气体混合物为原料。

$$CO + HCl \xrightarrow[-Cl]{AlCl_3, CuCl} O{=}\overset{+}{C}{-}H \xrightarrow[-H^+]{ArH} ArCHO$$

烯烃的加氢甲酰化制备法

1. 氧代过程

这是工业上常用的加氢甲酰化反应,可用于合成脂肪醛 RCHO。

$$RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \xrightarrow{Co_2(CO)_8} RCH_2{-}CH_2CHO + R\underset{}{\overset{\overset{CHO}{|}}{C}}H{-}CH_3$$

2. 酰化

$$\underset{\underset{O}{\|}}{RC}{-}Cl + H_2C{=}CHR' \xrightarrow{BF_3} \left[R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_2{-}\overset{\overset{R'}{|}}{C}HCl \right] \xrightarrow{-HCl} R{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CHR'$$

这是一个由酰基正离子 $RC^+{=}\ddot{O}:$ 引发的马氏加成反应。

偶合反应合成醛和酮

1. 羧酸及其衍生物与金属有机化合物反应

(a) $$R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}Cl + R_2CuLi \longrightarrow R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R$$ (见 Corey-House 反应,4.3 节)

酰氯　　　　酮

(b) $$\boxed{C_6H_5}{-}MgBr + C_6H_{11}{-}C{\equiv}N \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ 混合} C_6H_{11}{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\boxed{C_6H_5} + NH_4^+$$

腈　　　　环己基苯基酮

(c) $$R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}OH + 2RLi \longrightarrow R'{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R + RH + 2LiOH$$

羧酸　　　　酮

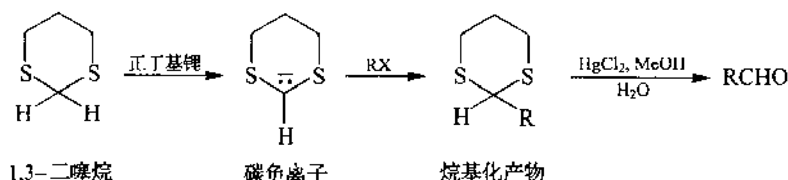
问题 15.12 (a) 为什么 RMgX 和 R'COCl 反应不能生成酮? (b) 说明 RMgX 和 R_2CuLi 的区别;(c)说明有机金属化合物的反应活性与金属活性的关系。

解 (a)反应首先生成酮 RCOR',因为酮比 RCOCl 更活泼,它一旦生成就继续和 RMgX 反应生成 3°醇 $R'R_2COH$。(b)C 和 Mg 之间化学键的离子化程度比 C 和 Cu 之间的更大。因此 RMgX 中 R 基团更像 $R:^-$,反应活性更强。(c)金属越活泼,越容易形成正离子,C 原子也越容易形成负离子。

2. 1,3-二噻烷和 RX 或 $ROSO_2Ar$ 的烷基化

1,3-二噻烷可以由甲醛 $H_2C{=}O$ 和 1,3-丙二硫醇($HSCH_2CH_2CH_2SH$)来制备[问题

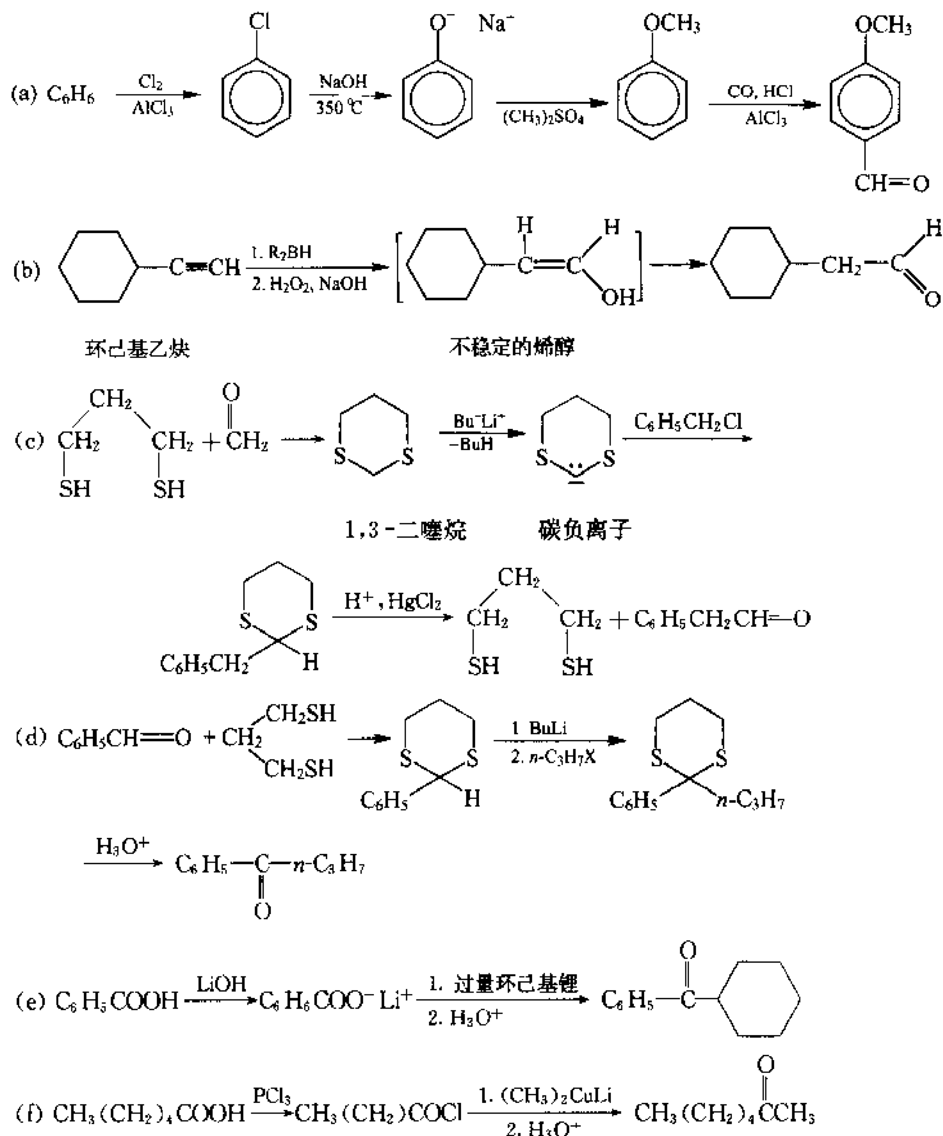
15.13(c)],它的—S—CH_2—S—基团具有酸性,发生烷基化后再进行水解可生成醛。这一基团具有较强的酸性是碳负离子和S原子通过$p\,d\pi$键发生离域的结果。



利用(a) 1,3-二噻烷二烷基化,然后水解,或(b)生成RCHO的二噻烷,再单烷基化,然后水解可以得到酮。

问题 15.13 合成下列化合物:(a)由苯合成p-甲氧基苯甲醛;(b)利用硼氢化和氧化合成环己基乙醛;(c) 利用1,3-二噻烷合成苯乙醛;(d)由二噻烷合成苯基正丙基酮;(e) 由PhCOOH和RLi合成环己基苯酮;(f) 利用铜酸盐合成2-庚酮。

解 ☞



通过频哪醇-频哪酮重排合成醛或酮(14.11节)

问题 15.14 写出下列反应的产物:(a)CH_3CH_2OH,$Cr_2O_7^{2-}$,H^+;(b)$CH_3CHOHCH_3$,$Cr_2O_7^{2-}$,H^+(60℃);(c)CH_3COCl,$LiAl(O—t\text{-}C_4H_9)_3H$;(d)$CH_3COCl$,$C_6H_6$,

$AlCl_3$;(e)CH_3COCl,$C_6H_5NO_2$,$AlCl_3$。

解 ☞ (a)CH_3CHO(部分氧化为 CH_3COOH)

(b)CH_3COCH_3 (c)CH_3CHO (d)$C_6H_5COCH_3$

(e)不反应。和烷基化反应相似,由于 NO_2 的钝化作用,苯环的酰化反应不能发生。

问题 15.15 写出利用下列指定的反应合成下列化合物的反应底物。

(a) $CH_3CH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2C_6H_5$ (Grignard 反应);

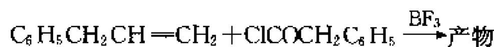
(b)$C_6H_5CH_2CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2C_6H_5$ (烯烃的酰化);

(c)2,4-$Cl_2C_6H_3COC_6H_5$(Friedel-Crafts 酰化)

解 ☞ (a)$R'C{\equiv}N+RMgX$。$RCOR'$中的羰基 C 原子和一个烷基(R')来自 $R'{-}C{\equiv}N$;另一个烷基来自 $RMgX$。两种可能的结合方式为

$$CH_3CH_2C{\equiv}N+ClMgCH_2CH_2C_6H_5 \quad 或 \quad CH_3CH_2MgBr+N{\equiv}CCH_2CH_2C_6H_5$$

(b)和 C=C 相连的 R 是烯烃的一部分。 $O{=}\overset{|}{C}R'$ 来自 $R'COCl$。



$$C_6H_5CH_2CH{=}CH_2+ClCOCH_2C_6H_5 \xrightarrow{BF_3} 产物$$

(c)2,4-$Cl_2C_6H_3COCl+C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3}$产物

在 $AlCl_3$ 存在下,C_6H_5COCl 和 1,3-$C_6H_4Cl_2$ 不能反应,因为芳基上的两个氯原子使芳环钝化。

问题 15.16 由苯、甲苯和碳原子数不超过 4 个的醇合成下列化合物:(a)2-甲基丙醛(异丁醛);(b)p-氯苯甲醛;(c)p-硝基苯基苯基酮;(d)苯基甲基酮;(e)p-甲基苯甲醛。

解 ☞ (a)$(CH_3)_2CHCH_2OH \xrightarrow[250℃]{Cu} (CH_3)_2CHCHO$ (RCHO 不发生进一步氧化)

(b)$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[Fe]{Cl_2} p\text{-}ClC_6H_4CH_3 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ CrO_3,乙酸酐} p\text{-}ClC_6H_4CHO$

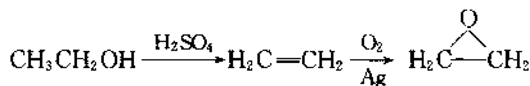
(c)$C_6H_5CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4]{HNO_3} p\text{-}O_2NC_6H_4CH_3 \xrightarrow[H^+]{KMnO_4}$

$$p\text{-}O_2NC_6H_4COOH \xrightarrow{SOCl_2} p\text{-}O_2C_6H_4COCl \xrightarrow[AlCl_3]{C_6H_6} p\text{-}O_2NC_6H_4COC_6H_5$$

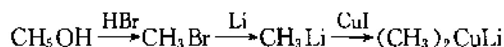
由于 NO_2 的钝化作用,我们不能用 C_6H_5COCl 来使 $C_6H_5NO_2$ 酰化。

(d)$C_6H_6 \xrightarrow[Fe]{Br_2} C_6H_5Br \xrightarrow{Mg} C_6H_5MgBr \xrightarrow{H_2C\overset{O}{—}CH_2} C_6H_5CH_2CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4}$

$$C_6H_5CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH_2COCl \xrightarrow{(CH_3)_2CuI} C_6H_5CH_2COCH_3$$



$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[Ag]{O_2} H_2C\overset{O}{—}CH_2$$



$$CH_3OH \xrightarrow{HBr} CH_3Br \xrightarrow{Li} CH_3Li \xrightarrow{CuI} (CH_3)_2CuLi$$

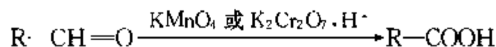
(e)$C_6H_5CH_3+CO,HCl \xrightarrow[CuCl]{AlCl_3} p\text{-}CH_3C_6H_4CHO$

15.3 氧化和还原

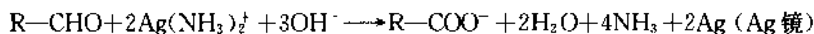
氧化

1. 氧化生成羧酸

醛可以发生氧化:

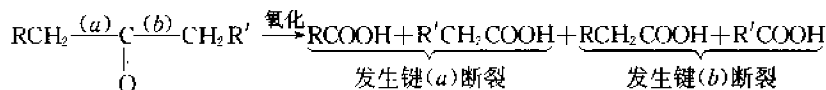


温和氧化剂是 **Tollens 试剂**，$Ag(NH_3)_2^+$（Ag^+ 和 NH_3 的络合物）



醛对于银镜反应呈阳性，即生成闪耀的银镜。RCHO 必须溶于醇的水溶液中。分子中含有其他较难氧化的基团如 1° 或 2° OH 时，在这种温和的氧化条件只氧化—CHO。

在温和条件下酮不发生氧化，但采用强氧化剂在高温下反应时，羰基两边 C—C 键可能发生断裂生成混和酸。

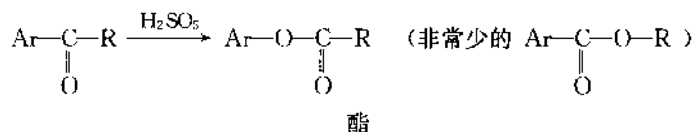


2. 卤仿反应

甲基酮 $CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—R$ 很容易被 NaOI（NaOH＋I_2）氧化生成 CHI_3 和 $RCOO^-Na^+$（见问题 13.41）。

3. 用过氧酸氧化

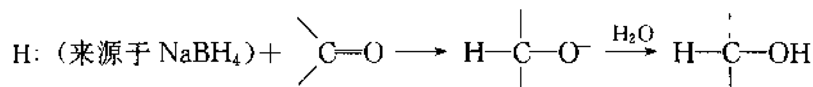
在 **Baeyer-Villiger** 反应中，酮可被过硫酸 H_2SO_5 氧化为酯：



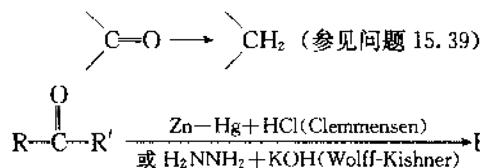
当芳基烷基酮发生氧化时，R 仍和羰基碳相连，Ar 和酯基的氧原子相连。

还原

1. 被金属氢化物或 H_2/催化剂还原为醇



2. 还原为亚甲基



Clemmensen 反应主要用于芳基烷基酮的还原，$ArCOR \longrightarrow ArCH_2R$。

问题 15.17　给出下列反应的产物：(a)苯甲醛＋Tollens 试剂；(b)环己酮＋HNO_3，加热；(c)乙醛＋稀的 $KMnO_4$ 溶液；(d)苯甲醛＋$LiAlH_4$；(e)甲基乙烯基酮＋H_2/Ni；(f)甲基乙烯基酮＋$NaBH_4$；(g)环己酮＋C_6H_5MgBr，然后酸性水解；(h)甲基乙基酮＋强氧化剂；(i)甲基乙基酮＋$Ag(NH_3)_2^+$。

解　(a)$C_6H_5COO^-NH_4^+$，Ag

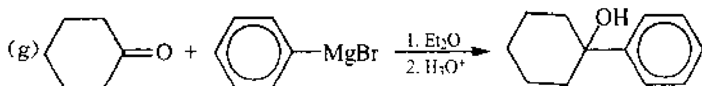
(b)$HOOC(CH_2)_4COOH$

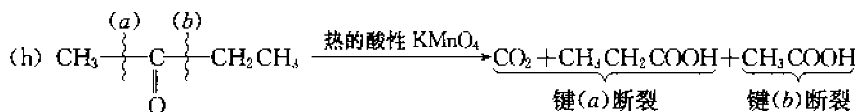
(c)CH_3COOH

(d)$C_6H_5CH_2CH_2OH$

(e)$CH_3—CH(OH)CH_2CH_3$（C═O 和 C═C 都被还原）

(f)$CH_3—CH(OH)CH═CH_2$（只有 C═O 被还原，C═C 不被还原）

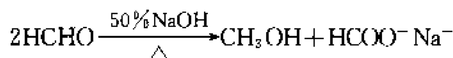


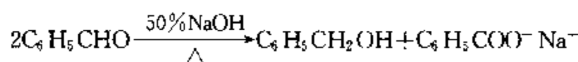


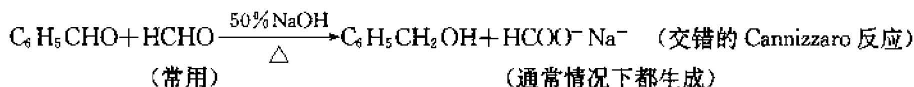
(i) 不反应

3. 歧化反应,Cannizzaro 反应

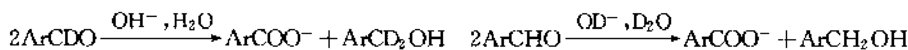
不含 α-H 的醛在热的浓碱溶液中可发生自身氧化还原反应(歧化反应)。



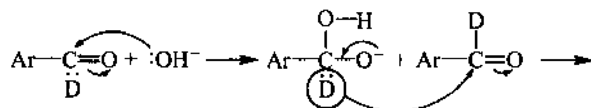


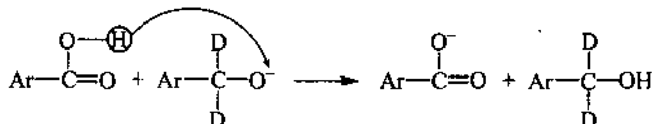


问题 15.18 通过下列反应给出 Cannizzaro 反应的机理。



解 产物中并未发现 OD^- 和 D_2O(溶剂)中的 D 原子,被氧化的 ArCDO 分子将 D 原子转移给了被还原的分子。这一定是 OH^- 作用的结果。

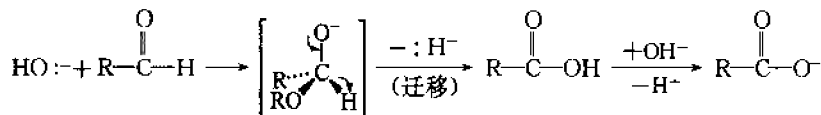




问题 15.19 解释下列有关 Cannizzaro 反应的问题:(a)为什么不能用含有 α-H 的醛,—CHCHO?(b) OH^- 和 OD^- 的作用是什么(问题 15.18)?(c)乙二醛 O═CH—CH═O发生该反应的产物是什么?(d)(i)甲醛和苯甲醛;(ii)苯甲醛和对氯苯甲醛发生交错 Cannizzaro 反应的产物是什么?

解 (a)α-H 带有酸性,可以被 OH^- 脱去,生成的碳负离子将发生其他反应。

(b)它们是很强的亲核试剂,进攻亲电中心 C═O 的 C 原子生成四面体中间体,此中间体失去 $:H^-$ 生成共振稳定的 C═O, $:H^-$ 和另一分子的醛进行加成。

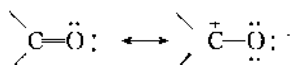


(c) 分子内的 Cannizzaro 反应生成羟基乙酸,$HOCH_2COOH$。

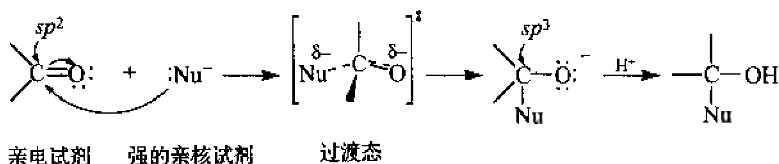
(d) (i) OH^- 主要进攻 H_2CO,因为它的亲电性比 PhCHO 更强,苯环的离域作用使得 C═O C 原子的缺电子程度减弱。(ii)这两种醛的反应活性差别很小,因此两种歧化反应的产物都有,即苯甲酸 PhCOOH 和苯甲醇 $PhCH_2OH$,同时混有 *p*-氯苯甲酸(p-ClC_6H_4COOH)和 *p*-氯苯甲醇(p-$ClC_6H_4CH_2OH$)。

15.4 亲核试剂对羰基的加成反应

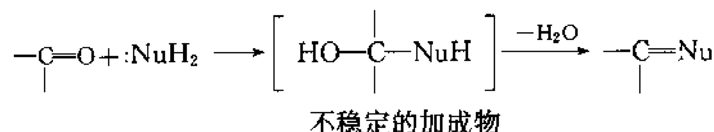
羰基 C 原子是亲电试剂[问题 2.24(b)],



它首先和强的亲核试剂成键:

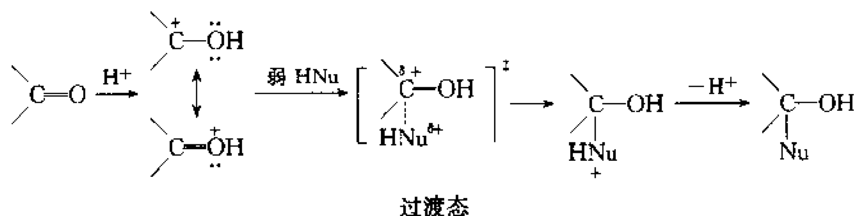


例如：:Nu⁻可以是 R'MgX 中的 R'^-，或 $NaBH_4$ 中的:H^-。如果用:NuH_2，加成产物将脱水生成—C═Nu。



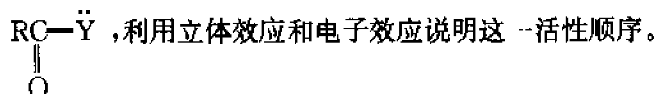
最常用的:NuH_2 是 1°胺 RNH_2 或其衍生物，例如 $HONH_2$(羟胺)。

酸可以使 C═O 的 O 原子质子化，因此增加了 C═O 的 C 原子的亲电性，从而加快了弱亲核试剂的加成反应速率。

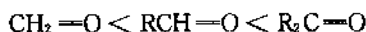


随着 R 的体积增大和供电子能力的增加，羰基的反应活性降低。吸电子的 R 基团增加 C═O的反应活性。

问题 15.20　羰基发生亲核加成反应的活性顺序为：CH_2 ═O＞RCH ═O＞R_2C ═O＞

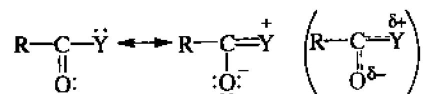


解 C 原子在由三角形的 sp^2 杂化转变为四面体的 sp^3(过渡态)杂化过程中，C 原子上 4 个取代基的拥挤程度也增加。过渡态的拥挤程度和去稳定化程度的顺序如下：

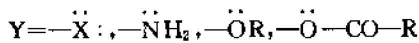


供电子基 R 将增加 O 原子上的负电荷，降低过渡态的稳定性，减弱反应活性。

在 RCOY 分子中，—Y 和 C═O 之间的离域 π 键



降低了其基态的焓值，增加了活化能 $\Delta H^{\ddagger}$，减弱了 C═O 对于亲核进攻的反应活性。因此羧酸的衍生物 RCOY 的反应活性比 RCHO 或 R_2CO 弱。其中



问题 15.21　解释下列化合物发生亲核加成反应的活性顺序：$ArCH_2COR$ ＞ R_2C ═O＞ ArCOR＞Ar_2CO。

解 C═O 和 Ar 相连与 C═O 和—Y:相连相同(问题 15.20)，Ar 将通过离域 π 键的共振产生吸电子作用，减弱 C═O 的活性。两个 Ar 比一个 Ar 的去活化作用更强。在 $ArCH_2COR$ 中，只有 Ar 吸电子诱导效应占优势，结果 $ArCH_2$ 使 C═O 的反应活性增加。

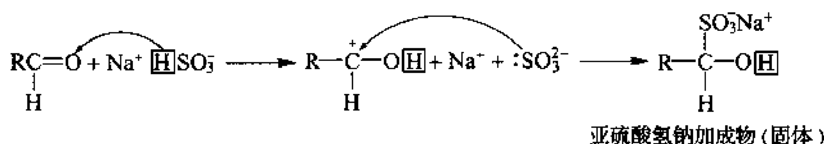
问题 15.22　为什么羟腈的生成在合成上很有用?

解 羟腈不仅在 C═O 的 C 原子上增加了一个 C 原子，而且引入了两个新的官能团，

OH 和 CN,它们又可以用来引入其他官能团。OH 可用来生成烯烃(C=C)、醚(—OR)或卤化物(C—X);CN 可被还原为胺(CH_2NH_2),被水解为羧基(COOH),或者在羟基被保护情况下和 Grignard 试剂反应。

问题 15.23 $NaHSO_3$ 和 RCHO 在乙醇中反应生成固体加成产物。(a)写出反应的方程式;(b) 解释为什么只有 RCHO、甲基酮和环酮可发生反应;(c) 如果用酸或碱作用加成产物,羰基化合物又可再生,解释如何用 $NaHSO_3$ 从非羰基化合物如 RCH_2OH 中分离 RCHO。

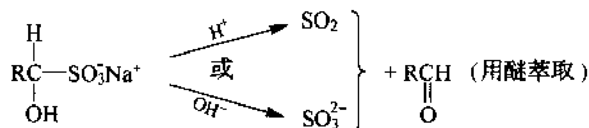
解 (a)HSO_3^- 可使 RCHO 发生质子化,生成一个 C—S 键,因为 S 的亲核性比 O 强。



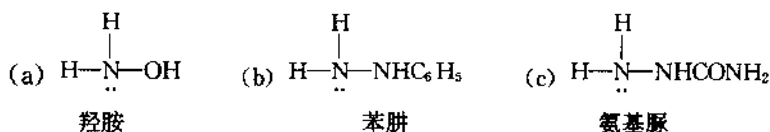
亚硫酸氢钠加成物(固体)

(b)SO_3^{2-} 较大,只能和空间位阻较小的 C=O 反应,例如 RCHO, $RCOCH_3$ 和环酮。

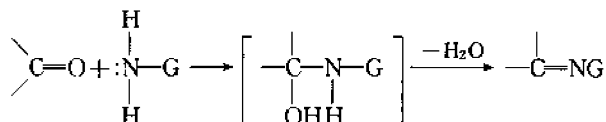
(c)从不反应的醇 RCH_2OH 溶液中过滤出固体加成物,然后用酸或碱将其分解:



问题 15.24 写出醛或酮和下列胺类衍生物反应生成固体衍生物的分子式。



解 因为这些亲核试剂都是:NuH_2 型,加成反应后都发生脱水。



(a) G=—OH; —C=N—OH　(肟)

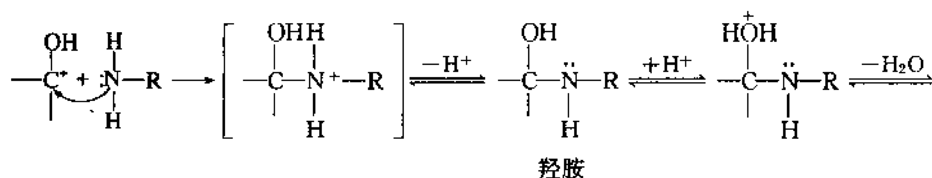
(b) G=—NHC_6H_5; —C=N NHC_6H_5　(苯腙)

(c) G=—$NHCONH_2$; —C=N $NHCONH_2$　(缩氨脲)

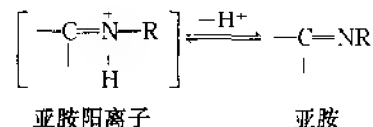
利用这些固体衍生物的熔点可确定羰基化合物。

问题 15.25 为什么含有 α-H 的羰基化合物和 R_2NH(2°)反应生成烯胺 —C=C—NR_2,而和 RNH_2(1°)反应则生成亚胺 —C—C=NR ?

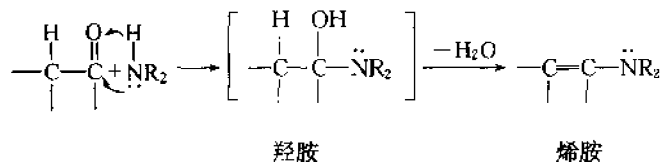
解 O 原子发生质子化后,亲核试剂 RNH_2 和羰基 C 原子加成,加成产物再失去一个 H^+,生成羟胺。脱水过程则是 OH 的 O 原子发生质子化,脱去水分子,然后再失去 H^+ 生成亚胺。



羟胺



由 R_2NH 生成的羟胺 N 原子上无 H 原子，因此脱水过程中脱去了显酸性的 α-H 原子，生成了共振稳定的烯胺。



问题 15.26　1mol 氨基脲与 1mol 环己酮和 1mol 苯甲醛反应，首先生成环己酮缩氨脲沉淀，而几个小时以后沉淀又转化为苯甲醛缩氨脲。请解释之。

解☞　环己酮分子中的 C=O 不受 C_6H_5 的供电子作用，而且空间位阻很小。环己酮缩氨脲是动力学控制产物。而共轭效应使得 $PhCH=NNHCONH_2$ 更稳定，它的生成是热力学控制的。在这一可逆反应中平衡逐渐向生成更稳定产物的方向移动(图 15-1)。

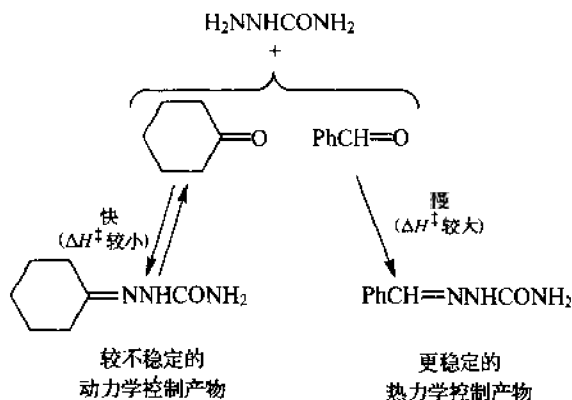
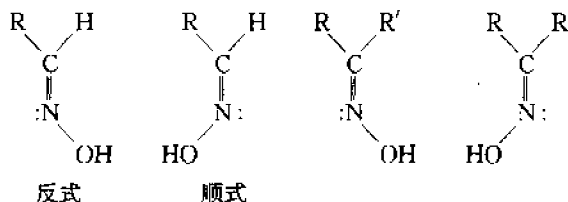


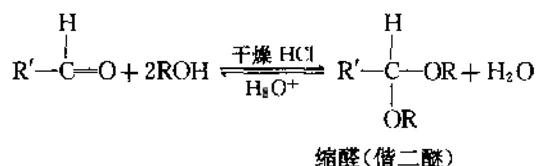
图 15-1

问题 15.27　对称的酮，$R_2C=O$，生成单一的肟，但醛和不对称的酮则可能生成两种互为异构体的肟。试解释之。

解☞　—C=N— 中 π 键的存在阻碍了键的自由旋转，因此如果羰基 C 原子上的取代基不同，将得到几何异构体。分别用"顺式"和"反式"来表示。



15.5　和醇的加成：缩醛和缩酮的生成



在 H_3O^+ 作用下，R′CHO 又可以再生，这是因为缩醛比醚类更容易发生酸催化分解。由于缩醛在中性或碱性条件下是稳定的，因此用于保护—CH=O 基。位阻较小的酮可形成缩酮 $R_2C(OR')_2$。RSH 可生成硫缩醛 $RCH(SR')_2$ 和硫缩酮 $R_2C(SR')_2$。

问题 15.28　(a)给出羰基化合物在酸催化下生成缩醛的反应机理：

$$(a)\ R—\overset{H}{\underset{}{C}}=O + R'OH \xrightleftharpoons{干燥\ HCl} \left[R—\overset{H}{\underset{O—R'}{C}}—O—H \right] \xrightleftharpoons{R'OH} R—\overset{H}{\underset{O—R'}{C}}—O—R' + H_2O$$

半缩醛　　　缩醛

(b)给出在 ROH 中碱催化下，羰基化合物和 RO⁻ 生成半缩醛的反应机理。

解 (a)

$$R—\overset{H}{C}=O \xrightleftharpoons[H^+]{+H^+} R—\overset{H}{\overset{+}{C}}—OH \xrightleftharpoons{R'\ddot{O}H} R—\overset{H}{\underset{H\overset{+}{O}R'}{C}}—OH \xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+}$$

$$\left[R—\overset{H}{\underset{OR'}{C}}—OH \right] \xrightleftharpoons[-H^+]{+H^+} R—\overset{H}{\underset{OR'}{C}}—\overset{H}{\overset{+}{O}}H$$

半缩醛

质子化的半缩醛生成缩醛的反应机理和醇反应生成醚的反应机理相似[见问题 14.7(b)]。

$$R—\overset{H}{\underset{OR'}{C}}—\overset{H}{\overset{+}{O}}H \xrightleftharpoons[+H_2O]{-H_2O} R—\overset{H}{\underset{:\ddot{O}R'}{C^+}} \longleftrightarrow R\overset{H}{\underset{\overset{+}{O}R'}{C}} \xrightleftharpoons{R'OH} R—\overset{H}{\underset{OR'}{C}}—\overset{H}{\overset{+}{O}}R' \xrightleftharpoons[+H^+]{-H^+} R—\overset{H}{\underset{OR'}{C}}—OR'$$

质子化半缩醛　　　　质子化缩醛　　缩醛

$$(b)\ \rangle C=\ddot{O}: + {}^-OR' \longrightarrow \rangle\underset{OR'}{C}—\ddot{O}:^- \xrightarrow{H:OR'} \rangle\underset{OR'}{C}—OH + {}^-:\ddot{O}R'$$

问题 15.29 在由 $OHCCH_2C\equiv CH$ 向 $OHCCH_2C\equiv CCH_3$ 的转变过程中，如何利用缩醛保护 C=O?

解 甲基的引入要求端基炔 C 原子首先生成碳负离子，然后甲基化。这种碳负离子的活性和 RMgX 中 R 的活性相似。甲基化之前它可能和另一分子的羰基反应。为阻止这一反应，可在碳负离子形成前利用缩醛将 C=O 保护起来。缩醛在甲基化反应所需的碱性条件下是稳定的。最后再在酸催化下水解得到醛。

第 1 步　将 C=O 以缩醛形式保护：$OCHCH_2C\equiv CH \xrightarrow[H^+]{HOCH_2CH_2OH}$ (1,3-二氧戊环)$CHCH_2C\equiv CH$

第 2 步　$\equiv$CH:烷基化：(1,3-二氧戊环)$CHCH_2C\equiv CH \xrightarrow[2.\ CH_3I]{1.\ NaNH_2,\ NH_3}$ (1,3-二氧戊环)$CHCH_2C\equiv CCH_3$

第 3 步　C=O 去保护：(1,3-二氧戊环)$CHCH_2C\equiv CCH_3 \xrightarrow{H_3O^+} OCHCH_2C\equiv CCH_3 + HO(CH_2)_2OH$

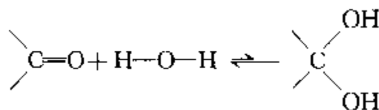
问题 15.30 在酸性条件下，大多数醛生成不容易分离的水合物(偕二醇)。稳定的水合三氯乙醛 $CCl_3CH(OH)_2$ 和水合茚三酮是两个例外。

(水合茚三酮结构式：茚满-1,3-二酮，2 位带两个 OH)

(a)C=O、O—H 和 C—O 的键能分别为 749、464 和 360kJ/mol，说明为什么化

学平衡偏向羰基化合物?(b)解释例外情况。

解 ☞ (a) 计算下面反应的 ΔH,



我们得到:

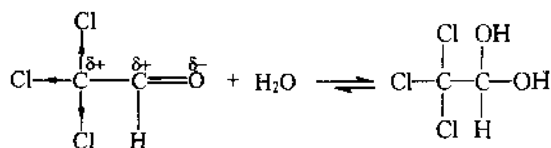
$$[749+2(464)]+[2(-360)+2(-464)]=\Delta H$$

(C═O)　(O—H)　(C—O)　　(O—H)

键断裂吸收的热　　键生成放出的热

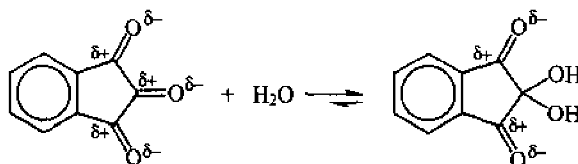
或者 $\Delta H=+29\text{kJ/mol}$。水合物的生成是吸热反应,不利于平衡向这一方向移动。反应式中羰基这一边,由于有 2 个分子 —C═O 和 H_2O,其混乱度比一分子偕二醇的要大,因此根据熵增大原理,也有利于平衡向这一方向移动。

(b)由于相邻正电荷的排斥作用,α 位存在强吸电子基团的羰基化合物的稳定性大大降低。形成水合物克服了这种排斥作用。



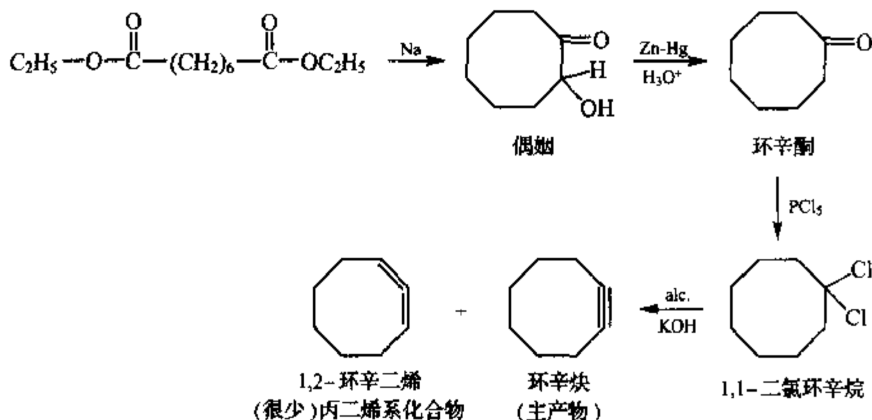
相邻正电荷间的排斥作用　　　　水合三氯乙醛中排斥作用减小

茚三酮的中间羰基发生水合,使得两对正电荷间的排斥作用消失。



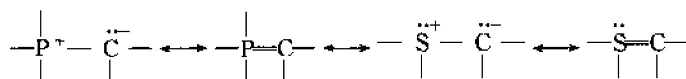
问题 15.31 写出由 $C_2H_5OOC(CH_2)_6COOC_2H_5$ 合成含有三键的最小的环状化合物环辛炔的反应步骤。

解 ☞ 1,8-二酯首先转变为八元环状偶姻,然后再转变为炔烃。

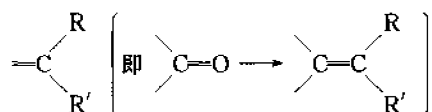


15.6 Ylides 试剂的进攻:Wittig 反应

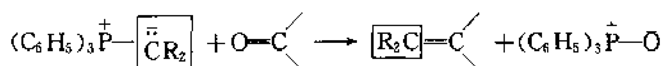
碳负离子可以和相邻的 P 或 S 原子形成 p-d π 键(3.11 节)。如果 P 或 S 原子不仅可以提供空 d 轨道,而且带有正电荷,则这种电荷的离域效应更强烈。具有这种特点的碳负离子称为 Ylides 试剂,例如:



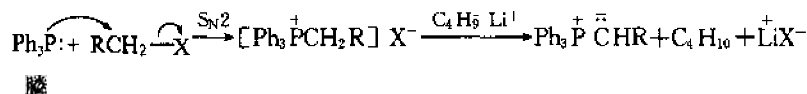
Wittig 反应就是利用含磷 Ylides 试剂将羰基中的 O 转变为



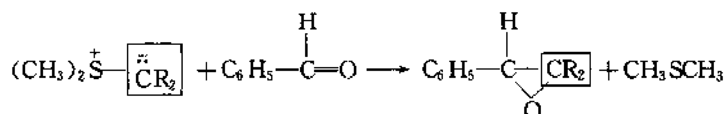
Ylides 试剂中的碳负离子部分替代羰基的氧原子：



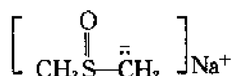
Ylides 试剂由 RX 经过两步反应而制得：



含硫 Ylides 试剂与醛或酮反应生成环氧化物(环氧乙烷)：

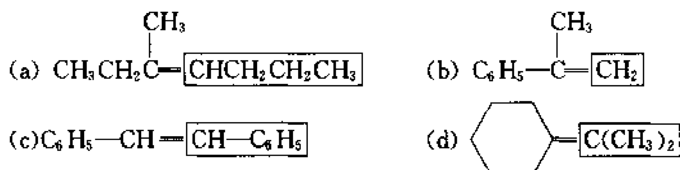


硫 Ylides 试剂由硫鎓盐 —S—C— 和强碱反应而得，例如：

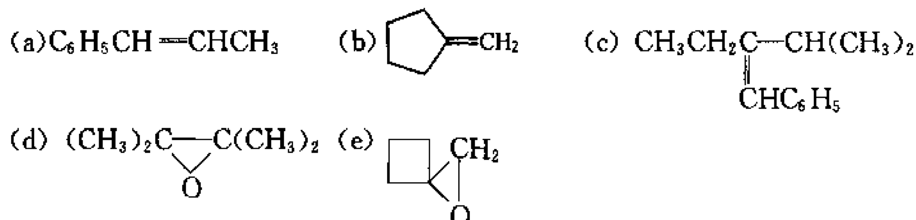


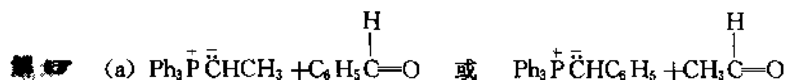
问题 15.32　下列 Ylides 试剂与羰基化合物将生成什么烯烃？(a)2-丁酮和 $CH_3CH_2CH_2CH=P(C_6H_5)_3$；(b)苯甲酮和 $(C_6H_5)_3P=CH_2$；(c)苯甲醛和 $C_6H_5—CH=P(C_6H_5)_3$；(d)环己酮和 $(C_6H_5)_3P=C(CH_3)_2$(不考虑立体化学)。

解 方框内部分来自 Ylides 试剂。

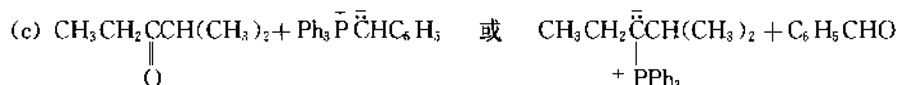


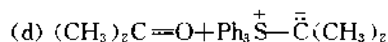
问题 15.33　给出合成下列烯烃所需的 Ylides 试剂和羰基化合物的结构。

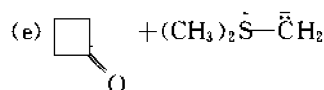




取代基、溶剂和溶解的盐的性质影响所生成烯烃的顺-反几何异构。极性质子溶剂或非质子溶剂都有利于生成顺式异构体。

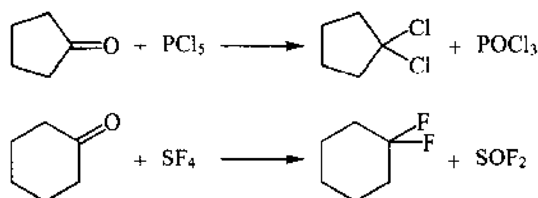






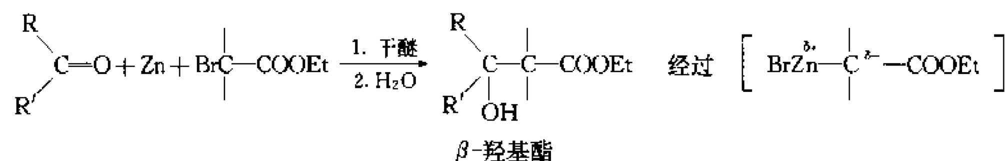
15.7 其他反应

1. 转化为二氯代物



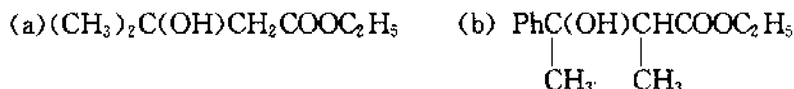
2. Reformatsky 反应

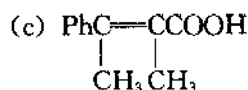
酮或醛可反应生成 β-羟基酯：



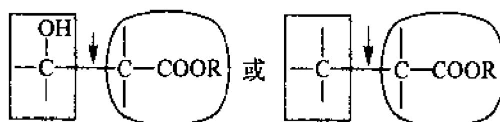
R′和 R 也可能是 H 和 Ar。

问题 15.34 利用 Reformatsky 反应合成下列化合物：

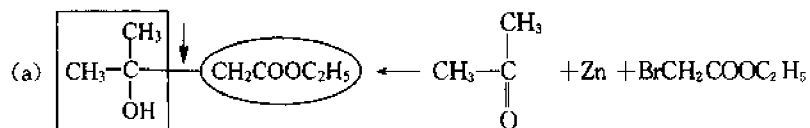


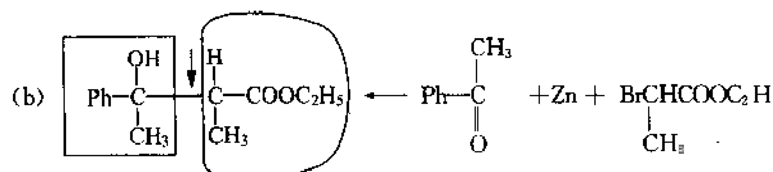


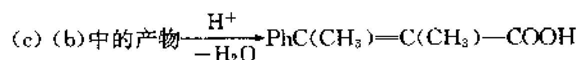
解 生成的键是



方框内部分来自羰基化合物（受体）；椭圆圈内部分来自 α-溴代酯（碳负离子源）。



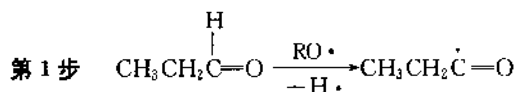


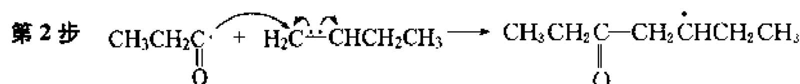


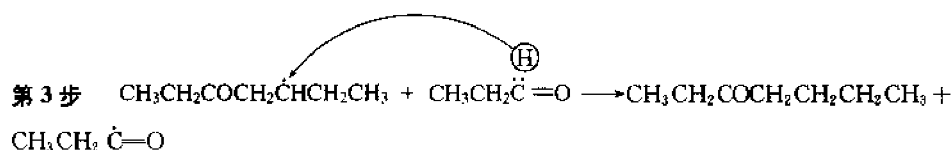
3. 醛基 H 的反应

除了被氧化为 OH,醛基 H 的化学反应性较弱。C—H 键可以发生均裂,参与自由基反应。

问题 15.35　在紫外光(UV)照射或自由基引发剂存在下(过氧化物,RO・的来源),丙醛和 1-丁烯反应可生成 $CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3$。给出可能的反应机理。

解　

第 1 步 

第 2 步 

第 3 步 $CH_3CH_2COCH_2\dot{C}HCH_2CH_3 + CH_3CH_2C(H)=O \longrightarrow CH_3CH_2COCH_2CH_2CH_2CH_3 + CH_3CH_2\dot{C}=O$

第 1 步是链引发步,第 2 步和第 3 步是链增长步。

15.8　醛化学小结

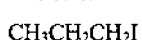
制备　　　　性质

1. 脂肪醛

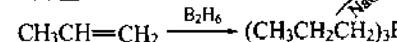
(a) 氧化

1° 醇

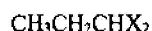
1° 卤代烷



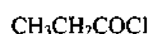
乙烯基硼

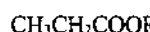


(b) 水解



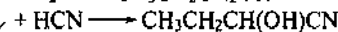
(c) 还原

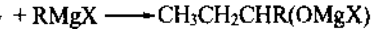


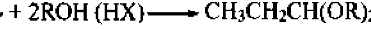


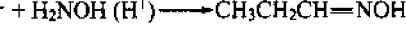
1. 脂肪醛

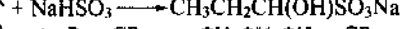
(a) 羰基加成

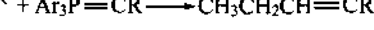






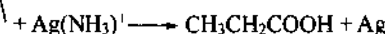






(b) 羰基氧的取代反应

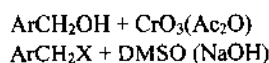
(c) 氧化反应



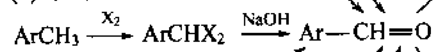
(d) 自由基 ($R\dot{C}=O$) + 烯烃

2. 芳香醛（制备）

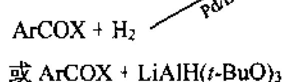
(a) 氧化



(b) 水解

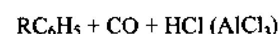


(c) 还原



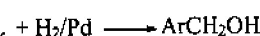
或 ArCOX + LiAlH(t-BuO)3

(d) 甲酰基化



2. 芳香醛（性质）

(a) 还原



(b) 羰基加成

和脂肪醛相似，可以和 HCN、H_2NOH、RMgX 等反应

(c) 氧化反应

(d) Cannizzaro 反应

15.9　酮化学小结

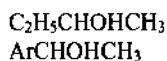
制备　　　　性质

中心化合物：$C_2H_5\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$ 或 $Ar\overset{\|}{\underset{O}{C}}CH_3$

制备

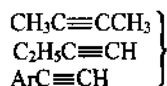
1. 脂肪酮和芳香酮

(a) 氧化



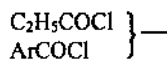
$K_2Cr_2O_7, H^+$

(b) 炔烃水合

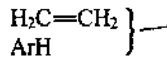


$HgSO_4$ / H_2SO_4

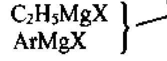
(c) 羧酸衍生物还原



$(CH_3)_2LiCu$



CH_3COCl / $AlCl_3$

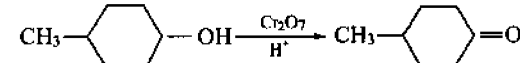


1. $CH_3CN(R_2O)$　2. H_3O^+

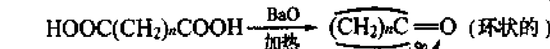
(d) 由 1,3-二噻烷合成

2. 脂环酮

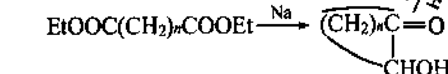
(a) 氧化



(b) 二羧酸脱羧

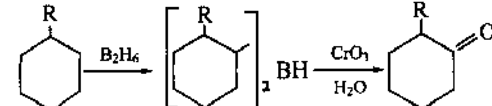


(c) 偶姻反应



(d) 由环烯烃出发

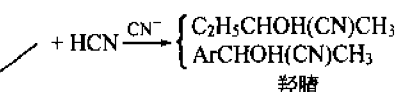
烷基硼烷氧化反应



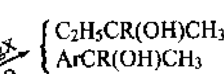
性质

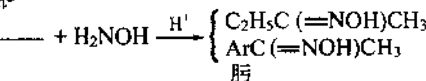
1. 羰基的加成反应

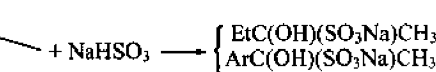
1. $LiAlH_4$　2. H_2O

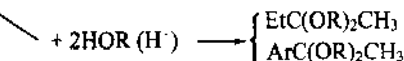


1. RMgX　2. H_2O



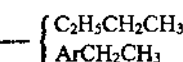






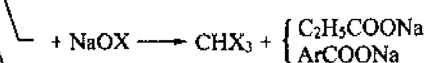
2. 还原为亚甲基

Zn-Hg + HCl；或 H_2NNH_2 + KOH



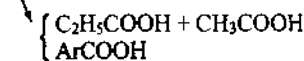
3. 氧化

(a) 甲基酮的卤仿反应



(b) 强氧化剂氧化

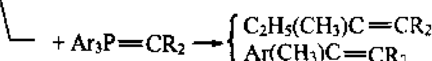
$KMnO_4$，加热



4. 取代反应

(a) 生成偕二卤代物

(b) Wittig 反应



补充问题

问题 15.36 (a)醛和酮的哪些性质可用来确定羰基? (b)如何区别醛和酮?

解 (a)羰基可由以下性质来确定:(1)可以和取代氨基化合物反应生成相应衍生物,例如 H_2NOH;(2)和 $NaHSO_3$ 加成生成相应加成产物;(3)1690~1760cm^{-1} 区域内有强的 IR 吸收(C=O的伸缩振动吸收);(4)紫外光谱在 289nm 处有弱的 n-π^* 吸收峰。(b)RCHO 的 H—C 键在 2720cm^{-1}处有特殊的 IR 吸收。在 NMR 图谱中,CHO 的 H 原子的吸收峰出现在很低场,δ=9~10ppm。RCHO 对于 Tollens 试验反应呈阳性。

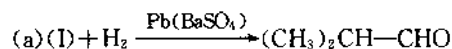
问题 15.37 比较 C=O 和 C=C 的相似点和不同点。

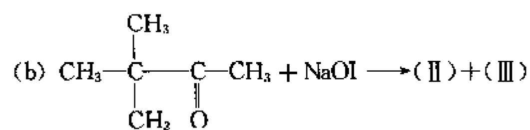
解 两者都可以发生加成反应。由于 O 的电负性比 C 原子大,因此 C=O 中的 C 原子的亲电性比 C=C 中 C 原子的强。结果 C=O 中的 C 原子可以和亲核试剂反应,而 C=C 则具有亲核性,主要和亲电试剂加成。

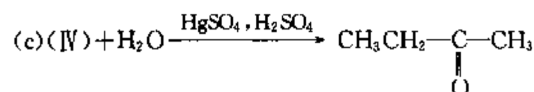
问题 15.38 写出下列化合物的另外一种命名:(a) 二甲基酮;(b) 1-苯基-2-丁酮;(c)乙基异丙基酮;(d) 二苄酮;(e)乙烯基乙基酮。

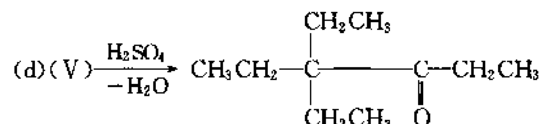
解 (a)丙酮;(b) 苄基乙基酮;(c) 2-甲基-3-戊酮;(d) 1,3-二苯基-2-丙酮;(e) 1-戊烯-3-酮。

问题 15.39 确定化合物从(Ⅰ)~(Ⅴ)的结构。

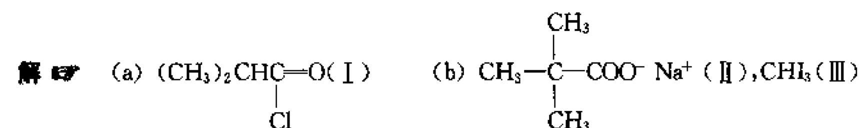


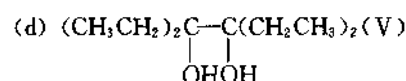






解





问题 15.40 利用快速的试管测试反应区别下列各组化合物:(a) 戊醛和二乙基酮;(b)二乙基酮和甲基正丙基酮;(c) 戊醛和 2,2-二甲基丙醛;(d) 2-戊醇和 2-戊酮。

解 (a) 戊醛是醛,对 Tollens 反应(银镜反应)呈阳性。

(b) 只有甲基酮在 NaOI 作用下(碘仿试验)生成 CHI_3(黄色沉淀)。

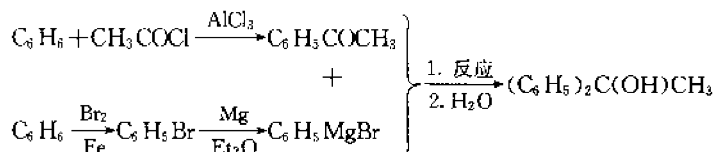
(c) 和戊醛不同,2,2-二甲基丙醛不含有 α-H,所以不发生醇醛缩合反应。戊醛在碱性条件下变为有颜色的溶液。

(d) 只有 2-戊酮可以和 H_2NOH 反应生成固体肟。另外 2-戊醇可被 CrO_3 氧化(颜色由橙红色变为绿色)。它们都对碘仿反应呈阳性。

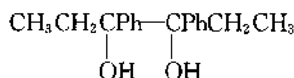
问题 15.41 由苯、任意脂肪族化合物及无机试剂制备:(a)1,1-二苯基乙醇;(b)4,4-二苯基-3-己酮。

解 (a)所需要的 3°醇可以由 Grignard 试剂和酮反应来制备,有两种可能的组合:

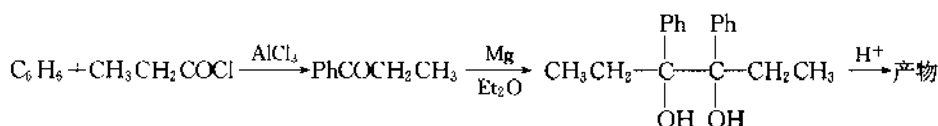
因为从 C_6H_6 出发制备 $C_6H_5COCH_3$ 比制备 $(C_6H_5)_2CO$ 容易，所以选用后一种组合。用苯来制备两种中间产物：



(b) $CH_3CH_2COCPh_2CH_2CH_3$ 分子中的季碳原子和 C=O 相连，这提示我们可以采用频哪醇的重排来制备。该醇为

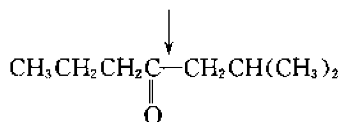


可由 CH_3CH_2COPh 合成，反应式如下：

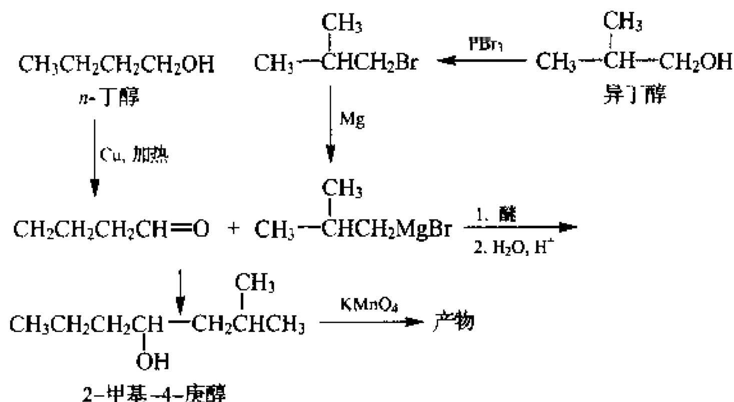


问题 15.42　利用丁醇和无机试剂制备 2-甲基-4-庚酮。

解 ☞　箭头所示共价键



可以由含有 4 个碳原子的化合物通过 Grignard 反应而形成：



问题 15.43　化合物(A)，$C_5H_{10}O$，可生成苯腙，不发生 Tollens 和碘仿反应，可被还原为正戊烷，试推断其结构。

解 ☞　可以生成苯腙，表明它为羰基化合物。由于不发生 Tollens 反应，可以排除醛，所以(A)一定是酮。不发生碘仿反应，又可以排除甲基酮 $CH_3CO—$。还原产物为戊烷，表明 C 原子处于一条长链上，该化合物为 $CH_3CH_2COCH_2CH_3$。

问题 15.44　化合物 $C_5H_8O_2$ 可以被还原为戊烷。和 NH_2OH 反应生成二肟，可发生正的碘仿反应和 Tollens 反应，试推断其结构。

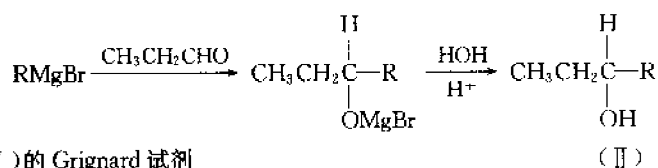
解 ☞　还原得到戊烷，表明 5 个碳原子处于一条长链上。生成二肟表明有两个羰基存在。发生正的碘仿反应，表明有 $CH_3—\overset{|}{C}=O$ 存在，而发生正的 Tollens 反应又表明有—CH=O 存在，因此该化合物为

$$CH_3—CO—CH_2CH_2—CHO$$

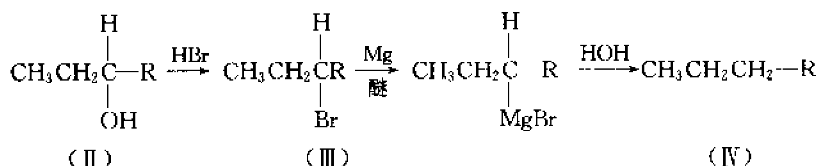
问题 15.45　由 RBr(Ⅰ)制备的 Grignard 试剂和 CH_3CH_2CHO 反应生成 2°醇(Ⅱ)，它可转变为 R′Br(Ⅲ)，由 R′Br(Ⅲ)制备的 Grignard 试剂可水解得到烷烃(Ⅳ)。(Ⅳ)又可由(Ⅰ)偶合得到。试推断化合物(Ⅰ)、(Ⅱ)、(Ⅲ)和(Ⅳ)的结构。

解 ☞　因为 CH_3CH_2CHO 和(Ⅰ)的 Grignard 试剂发生反应，再水解得到(Ⅱ)。(Ⅱ)一定是烷基

乙基甲醇。



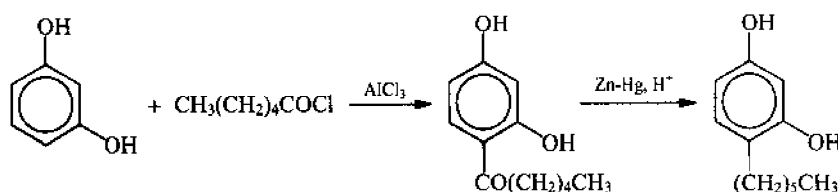
由(Ⅱ)转变为(Ⅳ)的反应过程如下:



(Ⅳ)一定是对称结构,因为它可由(Ⅰ)偶合得到。因此 R 为 $CH_3CH_2CH_2$—。(Ⅰ)为 $CH_3CH_2CH_2Br$;(Ⅳ)为 n-己烷;(Ⅱ)为 $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_2CH_3$;(Ⅲ)为 $CH_3CH_2CHBrCH_2CH_2CH_3$。

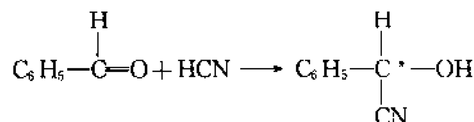
问题 15.46 写出下列叙述的反应方程式:间苯二酚(1,3-二羟基苯)和 $CH_3(CH_2)_4COCl$ 发生 Friedel-Crafts 酰基化反应生成一种化合物,该化合物发生 Clemmensen 还原生成重要的消毒剂,己基间苯二酚。

解



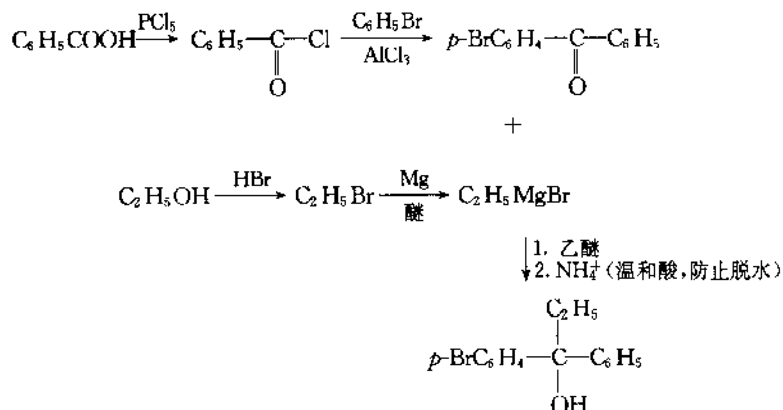
问题 15.47 苯甲醛和 HCN 反应生成两种异构体的混合物,它们用很精密的分馏也不能分开。试解释之。

解 反应生成苯甲醛的羟腈产物,产生了一个手性 C 原子,产物为外消旋体混合物,这种混合物采用精密分馏是分不开的。



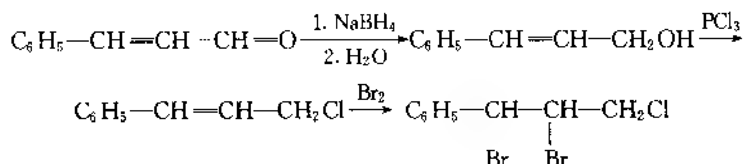
问题 15.48 用苯甲酸、溴苯和乙醇制备 1-苯基-1-(p-溴苯基)-1-丙醇。

解 这一化合物为 3°醇,用酮和 Grignard 试剂反应可以很方便地得到。如下所示:



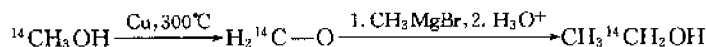
问题 15.49 请将肉桂醛 C_6H_5—CH ═ CH—CH ═ O,转变为 1-苯基-1,2-二溴-3-氯丙烷 $C_6H_5CHBrCHBrCH_2Cl$。

解 我们需要将 C═C 和 Br_2 加成,同时需要将—CHO 转变为—CH_2Cl。由于 Br_2 可将—CHO 氧化为—COOH,因此在和 Br_2 加成之前,必须先将—CHO 转变为—CH_2Cl。

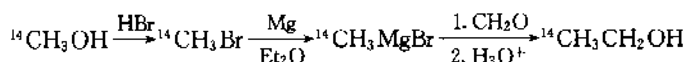


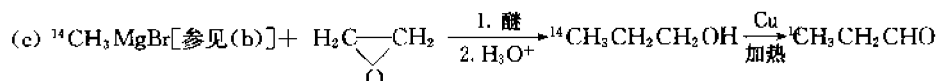
问题 15.50　分子中不同位置用同位素标记的化合物可用于研究反应机理。例如^{14}C(有放射性),D(氘)和^{18}O等。请给出合成下列化合物的可能方法。利用$^{14}CH_3OH$作为^{14}C源,D_2O作为D源和$H_2^{18}O$作为^{18}O源。合成的^{14}C标记的化合物可直接用于其他化合物的合成,并可以使用任何其他未标记的化合物。(a)$CH_3{}^{14}CH_2OH$,(b)$^{14}CH_3CH_2OH$,(c)$^{14}CH_3CH_2CHO$,(d)$C_6H_5{}^{14}CHO$,(e)$^{14}CH_3CHDOH$,(f)$CH_3CH^{18}O$。

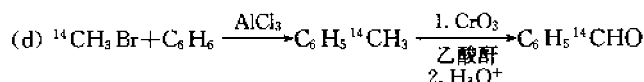
解 ☞　(a) 这一化合物是醇碳原子被标记的1°醇,因此可采用Grignard试剂和$H_2{}^{14}C=O$反应:



(b) 这一反应中是Grignard试剂而不是H_2CO被标记



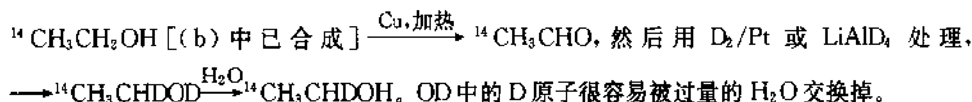




(e) 醇C原子上的D原子最好的引入方法就是采用氘代的还原剂还原—CHO基团。

$^{14}CH_3CH_2OH$[(b)中已合成]$\xrightarrow{Cu,加热}$ $^{14}CH_3CHO$,然后用D_2/Pt或$LiAlD_4$处理,$\longrightarrow{}^{14}CH_3CHDOD\xrightarrow{H_2O}{}^{14}CH_3CHDOH$。OD中的D原子很容易被过量的$H_2O$交换掉。

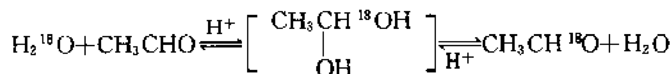
(f) 将CH_3CHO加入到含有痕量HCl的$H_2{}^{18}O$中。半标记的不稳定水合物脱H_2O,可生成$CH_3CH^{18}O$。



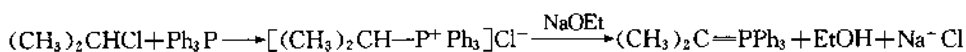
问题 15.51　异丙基氯和三苯基磷(Ph_3P)反应,再和NaOEt反应,然后向所得产物中加入CH_3CHO,得到化合物C_5H_{10}。当C_5H_{10}和二硼烷反应,再和CrO_3反应生成一种酮,请写出化合物C_5H_{10}的结构式和酮的名称。

解 ☞　一系列反应可表示如下:

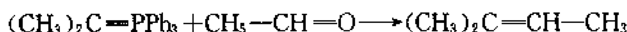
Ylide试剂的制备



Wittig反应



反马氏规则的硼氢化氧化反应



问题 15.52　利用下列光谱数据推断化合物C_4H_6O的结构:(a) 电子吸收:$\lambda_{max}=213nm$,$\epsilon_{max}=7100$和$\lambda_{max}=320nm$,$\epsilon_{max}=27$;(b) 红外吸收谱带,主要有3000,2900,1675(最强)和$1602cm^{-1}$;(c) NMR图谱:在$\delta=2.1ppm$(3个H)有一个单峰,在$\delta=5.0\sim6.0ppm$范围内有三个多重峰,它们的积分都分别表示1个H。

解 ☞　分子式C_4H_6O表明不饱和度为2,所以可能存在炔键或双环结构、C=C和C=O的一些组合形式。

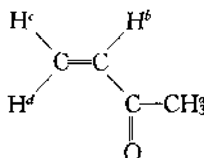
(a)213nm处的最大吸收λ_{max}为$\pi\rightarrow\pi^*$跃迁。320nm处的最大吸收为$n\rightarrow\pi^*$跃迁。而且前者的吸收强度大于后者。这两个吸收峰都比正常的吸收峰(分别为190和280nm)明显移向长波方

向,表明可能为 α,β-不饱和羰基化合物。两个不饱和度为 C═C 和 C═O。

(b) 给出的红外吸收峰和它们对应的键如下:3000cm^{-1}, sp^2 C—H; 2900cm^{-1}, sp^3 C—H; 1675cm^{-1}, C═O(可能和 C═C 共轭;); 1602cm^{-1}, C═C。均为伸缩振动。无 2720cm^{-1} 吸收带,意味着无醛基 H,这个化合物可能为酮。

(c) 在 $\delta=2.1$ppm 处的单峰归属为乙酰基中的甲基,

另外还存在 3 个不等价的乙烯基 H 原子($\delta=5.0\sim6.0$ppm),它们相互偶合。这一化合物为

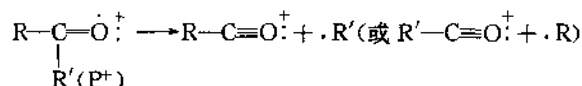


式中标出了不等价的 H 原子。

问题 15.53　化合物 $C_5H_{10}O$ 在 1700cm^{-1} 处有很强的 IR 吸收带。NMR 图谱表明在 $\delta=9\sim10$ppm 区域无吸收峰。质谱图中基峰为 $m/e=57$(最强),无 $m/e=43$ 或 $m/e=71$。试推断其结构。

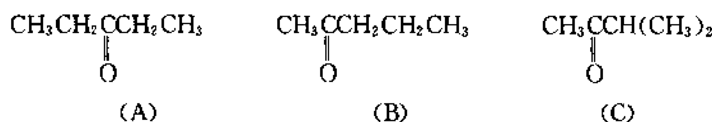
解 ☞　在 1700cm^{-1} 处有很强的 IR 吸收带,表明有 C═O 存在。正好对应分子式中的一个不饱和度。在 $\delta=9\sim10$ppm 区域无吸收峰,表明无醛基—CHO 的 H,故这一化合物为酮而不是醛。NMR 是区别醛和酮的最好方法。

羰基化合物裂解生成稳定的酰基阳离子:



酰基阳离子

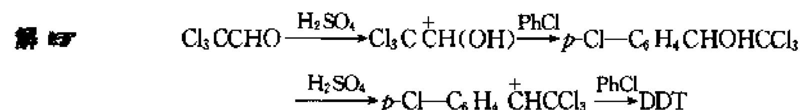
可能的酮为



化合物(B)和(C)裂解都将产生 $CH_3C{\equiv}\ddot{O}^+$ ($m/e=43$) 和 $C_3H_7C{\equiv}\ddot{O}^+$ ($m/e=71$),而质谱中不存在这些峰。因此该化合物为(A),它可以裂解产生 $CH_3CH_2C{\equiv}\ddot{O}^+$ ($m/e=57$)。

问题 15.54　写出在 H_2SO_4 存在下,由三氯乙醛和氯苯制备 DDT($(p\text{-ClC}_6H_4)_2CHCCl_3$) 的反应步骤。

解 ☞

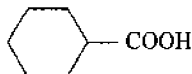


第16章 羧酸及其衍生物

16.1 概述和命名

羧酸($RCOOH$ 或 $ArCOOH$)都带有**羧基** $-\underset{\|}{\overset{}{C}}-OH$ (C=O),即**酰基** $R-\underset{\|}{C}-$ (C=O) 和 OH 相连。

习惯命名法以自然界存在的酸为基础,例如甲酸(蚁酸)和丁酸(黄油酸)。取代基的位置用希腊字母 $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ 等表示。也有一些化合物以乙酸的衍生物来命名,例如$(CH_3)_3CCOOH$ 和 $C_6H_5CH_2COOH$ 分别称为三甲基乙酸和苯乙酸。偶尔也命名为羧酸,例如:



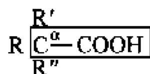
称为环己基羧酸。

IUPAC 命名法就是将相应烷烃的"烷"字替换为"酸":这样 CH_3CH_2COOH 称为丙酸。C 原子编号由—COOH 的 C 原子开始,即它的编号为 1。C_6H_5COOH 称为苯甲酸。二羧酸分子中含有两个羧基,其命名即在最长的碳链名后加"二酸"。

问题 16.1 利用衍生物命名法和 IUPAC 命名法给下列羧酸命名,注意俗名:

(a)$CH_3(CH_2)_4COOH$(己酸);(b) $(CH_3)_3CCOOH$(新戊酸);
(c) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2COOH$(γ-甲基戊酸);(d) $C_6H_5CH_2CH_2COOH$(β-苯基丙酸);(e) $(CH_3)_2C(OH)COOH$(α-羟基异丁酸);(f) $HOOC(CH_2)_2COOH$(琥珀酸)(无衍生物命名)。

解 利用 IUPAC 命名法命名时,首先需找出包含 COOH 在内的最长碳链,例如下面直线所示。利用衍生物法命名时,应找出和 α-C 原子相连的基团。



(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2$—$\boxed{CH_2COOH}$ n-丁基乙酸,己酸(最长的碳链含有 6 个 C 原子)。

(b) CH_3—$\boxed{C(CH_3)_2COOH}$ 三甲基乙酸,2,2-二甲基丙酸(最长的碳链含有 3 个 C 原子)。

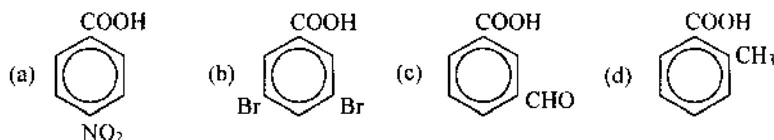
(c) $CH_3-CH(CH_3)CH_2$—$\boxed{CH_2COOH}$ 异丁基乙酸,4-甲基戊酸。

(d) $C_6H_5CH_2$—$\boxed{CH_2COOH}$ 苄基乙酸,3-苯基丙酸。

(e) CH_3—$\boxed{C(OH)(CH_3)COOH}$ 二甲基羟基乙酸,2-羟基-2-甲基丙酸。

(f) $HOOCCH_2CH_2COOH$ 丁二酸。

问题 16.2 给下列芳香族羧酸命名。

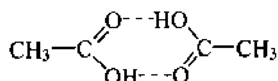


解 ☞ (a) p-硝基苯甲酸；(b) 3,5-二溴苯甲酸；(c) m-甲酰基苯甲酸（COOH 优先于 CHO，因此命名为酸而不是醛）；(d) o-甲基苯甲酸，更常用的是 o-甲苯甲酸（从甲苯出发）。

问题 16.3 解释羧酸的下列物理性质：(a) 只有碳原子数小于 5 的羧酸可溶于水，而许多含有 6 个 C 原子以上的羧酸可溶于醇。(b) 乙酸在气态时相对分子质量为 120，而不是 60；(c) 羧酸的沸点和熔点高于它们相应的醇。

解 ☞ (a) 羧酸可溶于水是因为 COOH 的 H 原子可以和 H_2O 形成氢键。R 部分为非极性或疏水性基团。随着 R 的增大（大于 5 个碳原子），这种疏水作用将起主导作用。醇的极性小于水，长碳链羧酸的极性也相对减小，它和醇之间的对抗作用较小。

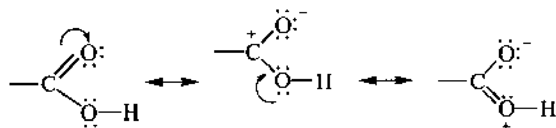
(b) CH_3COOH 分子通过分子内氢键形成典型的二聚体。



(c) 羧酸分子间的作用力较大。

问题 16.4 写出羧基—COOH 的共振结构，并利用共振结构和轨道杂化解释下列现象：(a) 羧酸的极性和偶极矩（1.7～1.9D）；(b) 和羰基化合物相比，羧酸的亲核加成反应活性较弱。

解 ☞ (a) 羧基中的碳原子以 sp^2 杂化轨道形成 3 个共平面的 σ 键，羟基氧原子的一个 p 轨道可以提供一对电子和羰基的 π 键重叠。在这个大 π 键体系中一个氧原子带有部分正电荷，另一个氧原子带有部分负电荷。这种电荷的离域产生了较大的极性和偶极矩。



(b) 羰基碳原子是缺电子的，而羧基中羰基和 OH 相连，羰基碳原子上的缺电子程度大大降低。

羧酸衍生物（或酰基衍生物），RCOG，即其 OH 被其他电负性的官能团 G 取代，这些含有 G 基团的衍生物可以发生水解再得到羧酸。

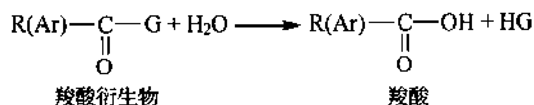


表 16-1 中列出了常见的羧酸衍生物，它们传统的命名由其相应的羧酸名称改变而来。基团 G 用黑体表示。

表 16-1

通式	类型	举例	名称	变化
R—C(=O)—**Cl***	酰氯	$CH_3C(=O)$—Cl	乙酰氯	"酸"变为"酰氯"
R—C(=O)—**OR′**	酯	$CH_3C(=O)$—OCH_2CH_3	乙酸乙酯	烷基和氧原子相连，将"酸"变为"酯"
R—C(=O)—**O—C(=O)—R′**	酸酐	$CH_3C(=O)$—$OC(=O)CH_3$	乙酸酐	"酸"变为"酸酐"

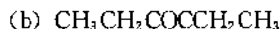
续表

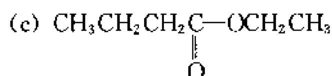
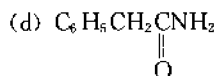
通式	类型	举例	名称	变化
$R-C(=O)-\ddot{N}(H)-$	酰胺	$CH_3C(=O)-N(H)-H$ $CH_3CH_2C(=O)NHCH_3$	乙酰胺， *N*-甲基丙酰胺	"酸"或"羧酸"变为"酰胺"
$R-C(=O)-\ddot{N}(H)-C(=O)-R'$	亚酰胺	$CH_3CO-NH-OCCH_2CH_3$	乙酰丙酰亚胺	"酸"变为"亚酰胺"
$RC\equiv N^{\dagger}$	腈	$CH_3C\equiv N$	乙腈	"酸"变为"腈"，或烷烃名后加腈

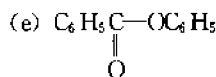
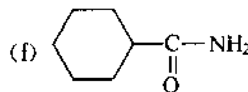
* 也存在一些酰溴化合物。

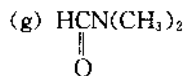
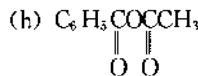
† 虽然腈不含酰基，也将它们划归羧酸衍生物，因为它们很容易水解得到羧酸 RCOOH。

问题 16.5　给下列羧酸衍生物命名。

(a) 　(b) 

(c) 　(d) 

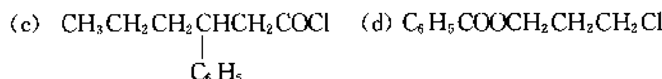
(e) 　(f) 

(g) 　(h) 

解 ☞　(a)苯甲酰氯；(b) 丙酸酐；(c) 丁酸乙酯；(d) 苯基乙酰胺；(e) 苯甲酸苯酯；(f) 环己基甲酰胺；(g) *N*,*N*-二甲基甲酰胺；(h) 乙酸苯甲酸酐。

问题 16.6　写出下列羧酸衍生物的结构式：(a) 丙腈；(b) 异丙基-2-氟丁酸酯；(c) 3-苯基己酰氯；(d) 3-氯丙基苯甲酸酯。

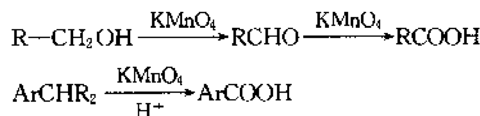
解 ☞　(a) 　(b)



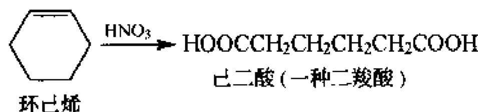
(d)

16.2　羧酸的制备

1. 1°醇、醛和芳烃的氧化



2. 烯烃和炔烃的氧化断裂



问题 16.7　说明为什么所有取代炔烃氧化断裂得到羧酸，而一些烯烃氧化则得到酮。

解 ☞　我们可以认为烯烃和炔烃氧化的净结果就是不饱和键的碳原子上的每个键和 H 原子都被 OH 替代。中间体中含有多个"OH"的碳原子不稳定，发生脱水得到 C═O。

$$[R_2C(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} R_2C{=}O \quad 和 \quad [RC(OH)_3] \xrightarrow{-H_2O} RCOOH$$

这样

$$RC{\equiv}CR \xrightarrow{[O]} [RC(OH)_3] \xrightarrow{-H_2O} RCOOH$$

烯烃包含有 $R_2C{=}\underset{|}{C}-$ 结构单元，氧化将生成$[R_2C(OH)_2] \xrightarrow{-H_2O} R_2C{=}O$。只与H原子键连的多重键碳原子将生成$[C(OH)_4]$，脱去两分子水变为$CO_2$。

3. Grignard 试剂和 CO_2 反应

$$\ddot{R}-\overset{+}{M}gX + O{=}C{=}O \longrightarrow R-\underset{^{-}O(MgX)^{+}}{\underset{|}{C}}{=}O \xrightarrow[H_2O]{HX} R-\underset{OH}{\underset{|}{C}}{=}O + Mg^{2+} + 2X^{-}$$

羧酸盐

4. 羧酸衍生物和腈的水解

$$R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-G + H_3O^{+} \longrightarrow R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH + HG \ (或 H_3O^{+} + Cl^{-}, 当 G = Cl 时)$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow{H_3O^{+}} RCOOH + NH_4^{+}$$

$$RC{\equiv}N \xrightarrow[OH^{-}]{H_2O} RCOO^{-} + NH_3 \xrightarrow{H^{+}} NH_4^{+}$$

腈

5. 甲基酮的卤仿反应

虽然这一反应主要用于结构鉴定，如果甲基酮容易合成而卤代烷较难合成时，就可以用这一反应来合成羧酸。

问题 16.8　(a) 为什么2-萘酸不是由2-氯萘合成的？(b) 如何用碘仿反应合成2-萘酸？

解 ☞　(a)因为包括卤化在内的萘的大多数亲电取代都发生在1-位，2-氯萘是一种不容易得到的原料。

(b)在硝基苯中用 CH_3COCl 酰化萘得到2-位取代产物，它可以用于进一步合成：

$$萘 + CH_3COCl \xrightarrow[PhNO_2]{AlCl_3} 2\text{-}C_{10}H_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

2-乙酰萘(甲基-β-萘酮)

$$\xrightarrow{NaOCl} 2\text{-}C_{10}H_7COOH$$

2-萘酸(β-萘酸)

问题 16.9　由卤代烷或含有较少碳原子的二卤代烷合成下列羧酸：(a) $C_6H_5CH_2COOH$；(b) $(CH_3)_3CCOOH$；(c) $HOCH_2CH_2CH_2COOH$；(d) $HOOCCH_2CH_2COOH$（琥珀酸）

解 ☞　用X取代COOH，就得到所需要的卤代烷。由RX合成RCOOH有两种方法：

$$RX(1°,2°或3°) \xrightarrow{Mg} RMgX \xrightarrow[2.\ H_3O^{+}]{1.\ CO_2} \boxed{RCOOH} \xleftarrow{H_3O^{+}} RCN \xleftarrow{CN^{-}} RX(1°)$$

(a) 由 $C_6H_5CH_2Br$（一种1°RX）出发，两种方法都可以。

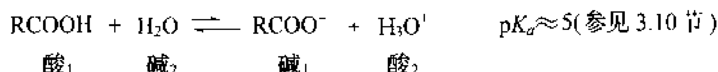
(b) 对于3°卤代烷 $(CH_3)_3CBr$，不能用 CN^{-}，因为将发生消除反应而不是发生取代反应。

(c) $HOCH_2CH_2CH_2Br$ 有一个酸性 H(O—H)，因此不能用 Grignard 试剂。

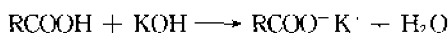
(d) $BrCH_2CH_2Br$ 和 Mg 作用发生脱卤素反应生成烯烃，因此选用腈合成法。

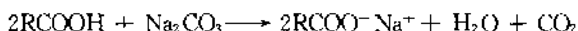
16.3 羧酸的化学反应

羧基中的 H 具有酸性



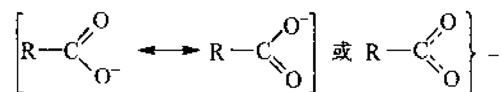
RCOOH 和碱反应生成**羧酸盐**；当 R 较大时这种盐称为"**肥皂**"。





问题 16.10 利用大 π 键(共振)产生的电荷离域作用解释下列现象：(a) RCOOH 的酸性($pK_a \approx 5$)比 ROH 的酸性($pK_a \approx 15$)大；(b) 过氧酸的酸性比 RCOOH 弱得多。

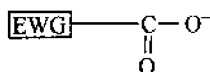
解 ☞ (a) 物质的共轭碱的相对稳定性是说明它们的酸性强弱的最常用的也是最好的方法。共轭碱的碱性越弱(更稳定)，则其共轭酸的酸性越强。由于 $RCOO^-$ 中的电子密度分散到了两个氧原子上，所以 $RCOO^-$ 更稳定，其碱性比 RO^- 弱，因为 RO^- 上的电荷都集中在氧原子上。



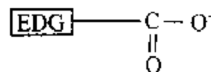
(b) 与 $RCOO^-$ 不同，负离子 $RCOOO^-$ 上的负电荷无法离域到羰基上。

问题 16.11 利用诱导效应(3.11 节)说明下列各组物质酸性强弱的不同：(a) $ClCH_2COOH > CH_3COOH$；(b) $FCH_2COOH > ClCH_2COOH$；(c) $ClCH_2COOH > ClCH_2CH_2COOH$；(d) $Me_3CCH_2COOH > Me_3SiCH_2COOH$；(e) $Cl_2CHCOOH > ClCH_2COOH$。

解 ☞ 利用共轭碱来说明诱导效应对物质酸性的影响最容易理解。可以概括如下：



吸电子基团 (EWG)
使 $RCOO^-$ 稳定，酸性增强。



供电子基团 (EDG)
使 $RCOO^-$ 不稳定，酸性减弱

(a) 和其他卤素一样，氯是电负性元素，有吸电子作用，因此使酸性增强。

(b) 因为 F 的电负性比 Cl 大，它是更强的吸电子基团，因此酸性增强程度更大。

(c) 随着 Cl 原子和 O 原子之间的碳原子数的增加，Cl 原子的诱导效应减弱。$ClCH_2COO^-$ 的碱性比 $ClCH_2CH_2COO^-$ 弱，所以 $ClCH_2COOH$ 的酸性更强。

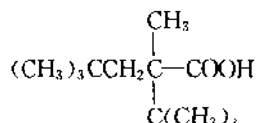
(d) Si 为电正性元素，它属于供电子基团，使酸性减弱。

(e) 两个 Cl 原子的吸电子作用比一个 Cl 原子大，因此 Cl_2CHCOO^- 的碱性较弱，$Cl_2CHCOOH$ 的酸性较强。

共振效应和诱导效应影响焓变 ΔH，只有当两物质的 K_a 值相差在 10 以上时，用共振和诱导效应来解释它们的酸性差别才成为必然。酸性微小的差别也可能是溶剂化作用的结果，溶剂化作用影响熵变 ΔS。

使羧酸的酸性增强的取代基将抑制芳环的亲电取代，同时增强芳环的亲核取代。相反使羧酸酸性减弱的取代基将增强芳环的亲电取代，同时抑制芳环的亲核取代。

问题 16.12 解释为什么带有较多支链的羧酸

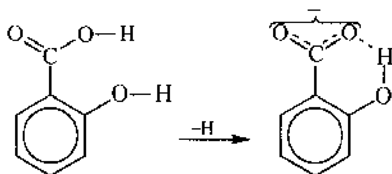


的酸性比不带支链的羧酸弱？

解 ☞ 支链羧酸的 $-CO_2^-$ 基团被溶剂分子屏蔽，不能像乙酸盐负离子那样发生有效的溶剂化而稳定。

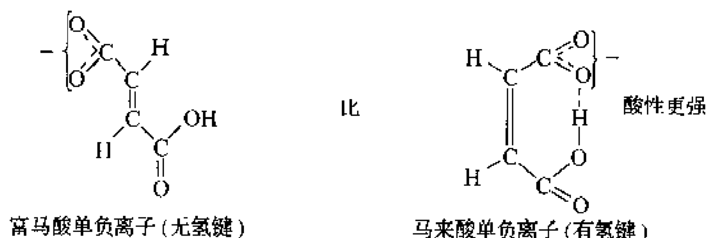
问题 16.13 虽然 p-羟基苯甲酸的酸性比苯甲酸弱，但水杨酸（邻羟基苯甲酸，$K_a = 105 \times 10^{-5}$）的酸性比苯甲酸强 15 倍。试解释之。

解 ☞ 酸性增强的重要原因之一是由于共轭碱分子内形成了有效的氢键，它降低了共轭碱的碱性。



问题 16.14 富马酸（反式-丁烯二酸）的 K_2 大于其顺式异构体马来酸的 K_2。请用氢键解释之。

解 ☞ 这两种酸都有两个可电离的 H 原子，这里我们只讨论第二步电离。



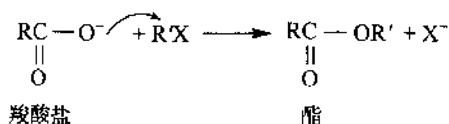
富马酸单负离子（无氢键）　　马来酸单负离子（有氢键）

由于马来酸中第二个可电离的氢原子参与了氢键。因此要电离这个 H 就需要破坏氢键，消耗更多的能量。所以马来酸单负离子的酸性较弱。

通常酸性氢原子参与形成氢键时，其酸性减弱；其共轭碱分子内形成氢键则其对应的共轭酸的酸性增强。

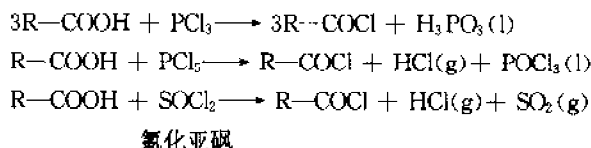
羧酸盐的亲核性

在 S_N2 反应中，$RCOO^-$ 作为亲核试剂和 RX 反应生成酯。



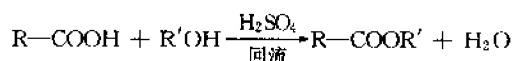
羧酸衍生物的形成（OH ⟶ G）

1. 酰氯的形成，OH ⟶ Cl



羧酸和氯化亚砜反应是一个非常有用的反应，因为生成的两种气体产物 SO_2 和 HCl 很容易从 RCOCl 中分离。

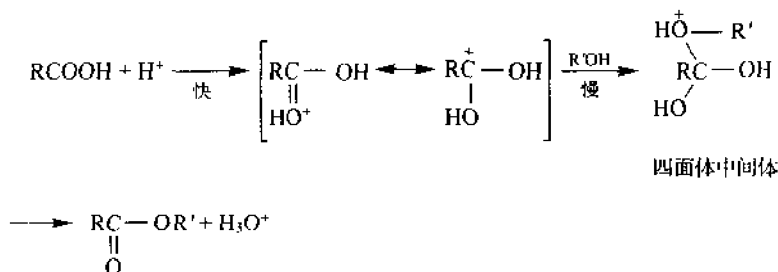
2. 酯（RCOOR′）的形成，OH ⟶ OR′



（在稀酸中，该反应是可逆的）

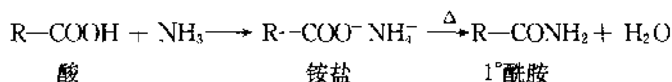
问题 16.15 给出 RCOOH 和 R′OH 酸催化酯化的反应机理。

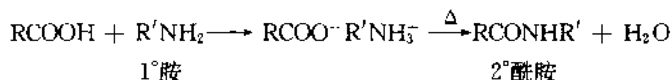
解☞ 通常情况下，羰基的氧原子发生质子化，增加了羰基碳原子的亲核性，使得它在慢反应步骤中，容易被弱的亲核试剂 R'OH 进攻。

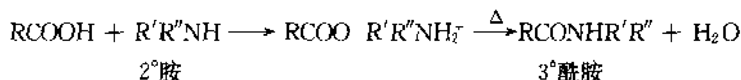


四面体中间体经过一个快速的脱质子和质子化过程，最终结果是失去 H^+ 和水生成酯。

3. 酰胺($RCONH_2$)的形成，OH ⟶ NH_2

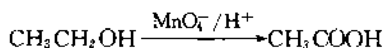




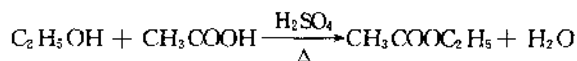


问题 16.16 利用乙醇制备乙酸乙酯 $CH_3COOC_2H_5$，它是一种非常重要的溶剂。

解☞ 乙酸乙酯 $CH_3COOC_2H_5$ 是 C_2H_5OH 和 CH_3COOH 形成的酯。氧化乙醇可以得到乙酸。



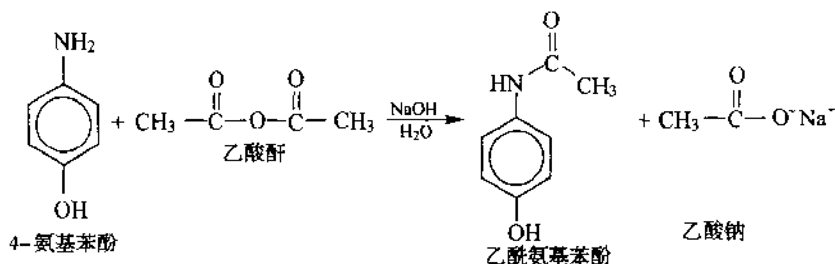
乙醇和乙酸在浓硫酸存在下回流，



同时加入苯和少量酸使生成的水以共沸物的形式除去，使可逆的酯化反应趋于完成(问题 13.49)。

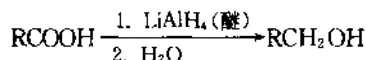
问题 16.17 镇痛剂乙酰氨基苯酚可由 4-氨基苯酚和乙酸酐来制备。请概括由 4-氨基苯酚制备乙酰氨基苯酚的反应过程，包括所需要的无机试剂。

解☞



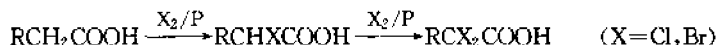
羧基 COOH 中羰基的还原反应($RCOOH \longrightarrow RCH_2OH$)

$LiAlH_4$ 是将羧酸还原为醇的最好试剂



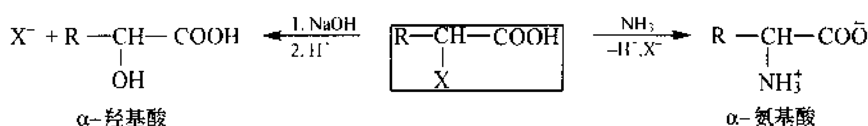
α-H 的卤化反应，Hell-Volhard-Zelinksky(HVZ)反应

用 Cl_2 或 Br_2 处理羧酸，以磷为催化剂，羧酸中的一个或多个 α-H 将被 Cl 或 Br 取代。



α-卤代酸的反应性和活泼的卤代烷相似。由它出发经过亲核取代卤负离子可以方便地

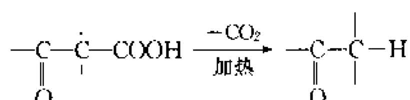
制备其他 α-取代羧酸。



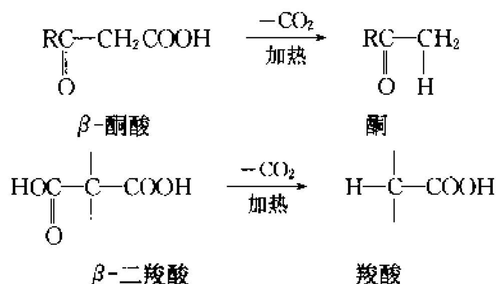
羧基的反应,脱羧反应

1. 芳香族羧酸

2. β-酮酸和 β-二羧酸

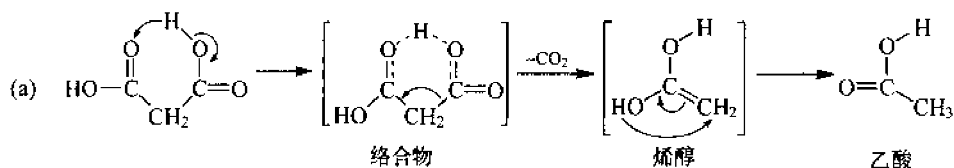


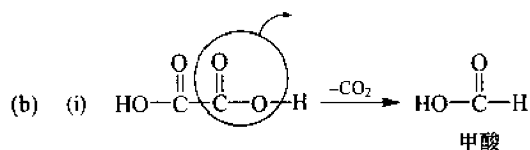
当羧基的 β-位碳原子为羰基时,很容易脱羧且收率很高。

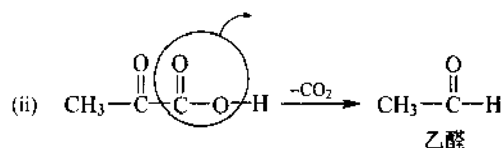


问题 16.18　(a) 写出丙二酸 $HOOCCH_2COOH$ 脱羧的反应机理。这一反应需要经过一个活化过程,形成分子内氢键即中间体络合物;(b)给出(i)草酸 HOOC—COOH 和(ii)丙酮酸 $CH_3COCOOH$ 的脱羧产物。

解 ☞

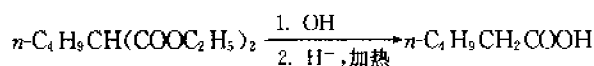




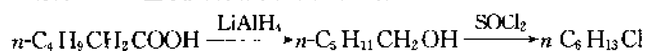


问题 16.19　由 n-丁基丙二酸酯制备 n-己基氯。

解 ☞　n-丁基丙二酸酯在碱性条件下发生水解,然后脱羧得到己酸

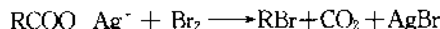


己酸和 n-己基氯具有相同的碳原子数



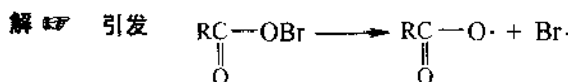
3. 将 RCOOH 转变为 RBr

Hunsdiecker 反应,即重金属羧酸盐(例如 Ag^+)和 Br_2 反应。

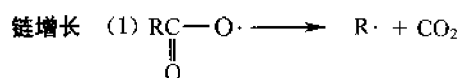


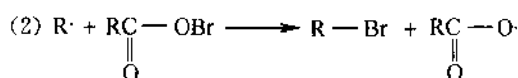
问题 16.20　写出 Hunsdiecker 反应的典型的自由基机理。这一机理要求首先生成酰基次溴酸盐 RCOOBr，它由羧酸的 Ag^+ 盐和溴反应而得。

解 引发



链增长



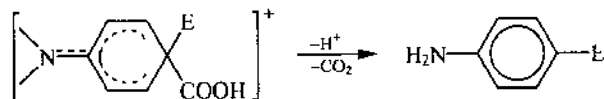


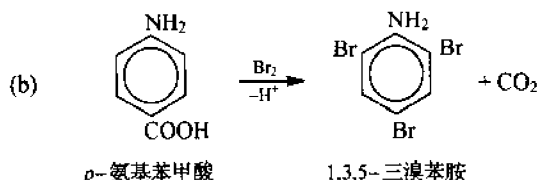
亲电取代

芳香族化合物 ArCOOH 或 ArCOG 发生亲电取代反应时，—COOH 或—COG 为间位定位基，使芳环钝化。

问题 16.21　(a)解释芳香族羧酸 ArCOOH 羧基的邻对位存在强的活化基团时，在发生亲电取代反应时发生脱羧；(b)写出 p-氨基苯甲酸和溴反应的方程式。

解 (a) 当亲电试剂进攻—COOH 所连的碳原子时，中间体苯鎓离子首先从—COOH 上失去一个 H^+，然后失去 CO_2，而 CO_2 是一个很好的离去基团：

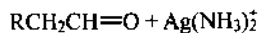


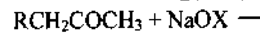


16.4 羧酸化学小结

制备　　　　性质

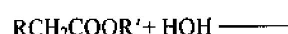
1. 氧化反应

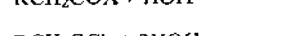




2. Grignard 反应

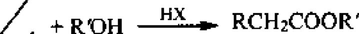
3. 水解反应

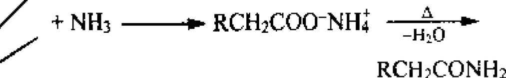




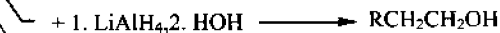
1. —COOH 中酸性质子的反应

2. —COOH 中羟基的反应



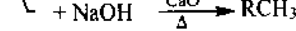


3. —COOH 中羰基的反应



4. α-H 的反应

5. —COOH 的反应



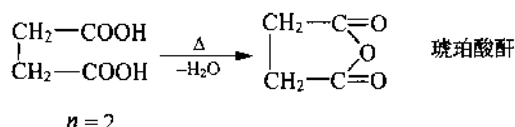
16.5　多官能团羧酸

二羧酸，$HOOC(CH_2)_nCOOH$；环状酸酐

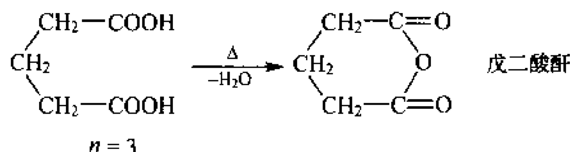
二羧酸化学性质依赖于 n 值的大小，例如问题 16.18，草酸（$n=0$）和丙二酸（$n=1$）的脱羧。当 $n=2$ 或 3 时，二羧酸在加热条件下，生成环状酸酐。当 n 大于 3 时，生成非环状酸酐，通常为聚合物。

问题 16.22　比较下列二羧酸在加热条件下所生成的产物：(a)琥珀酸；(b) 戊二酸(1,5-戊二酸)；(c) 长链二羧酸 $HOOC(CH_2)_nCOOH$。

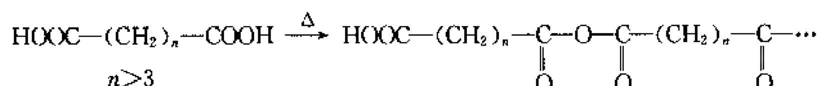
解 ☞　(a)分子内脱水生成环状化合物



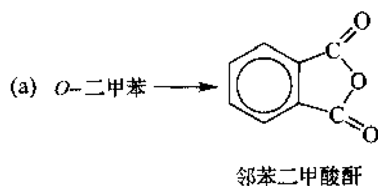
(b)分子内脱水生成环状化合物

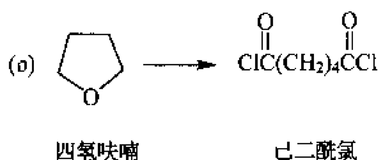


(c) 长链的 α,ω-二羧酸在加热条件下常常发生分子间脱水生成长链的聚酸酐。

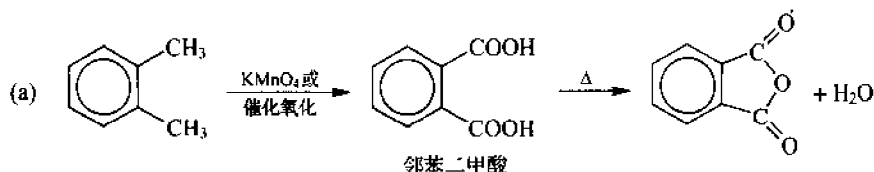


问题 16.23　写出下列制备过程的反应步骤，可使用任何无机试剂：

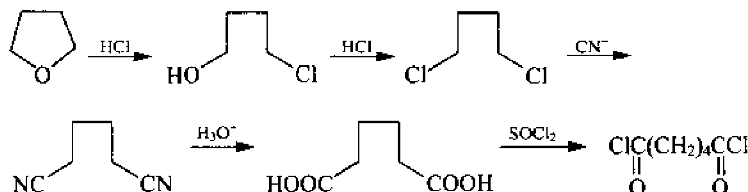




解 ☞



(b) 通过形成二腈使碳原子数由 4 增长为 6

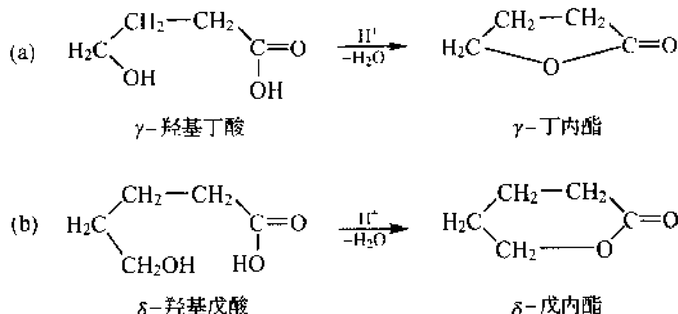


羟基羧酸；内酯

羟基羧酸 $HO(CH_2)_nCOOH$ 的反应也依赖于 n 值。在酸性溶液中，γ-羟基羧酸（$n=3$）和 δ-羟基羧酸（$n=4$）分别生成五元环和六元环**内酯**。

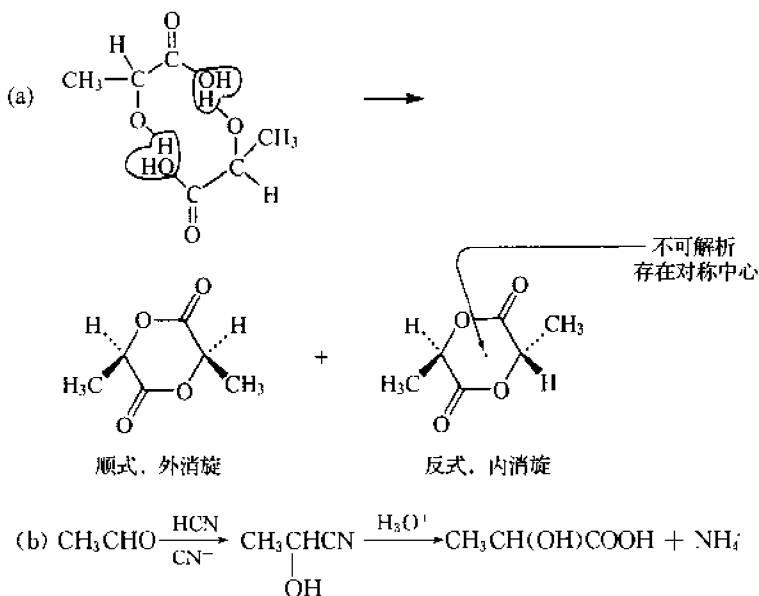
问题 16.24　写出下列羧酸加热所生成的内酯的结构：(a)γ-羟基丁酸；(b)δ-羟基戊酸。

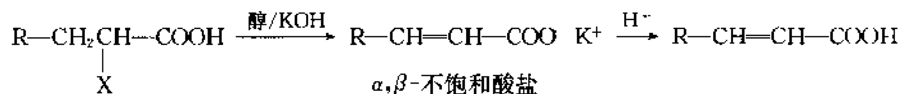
解☞　因为每个化合物分子中都含有羟基和羧基，它们发生分子内脱水分别生成五元环内酯和六元环内酯。



问题 16.25　(a) 在加热条件下，2mol 的 α-羟基酸($n=0$)失去 2mol 水生成环状二酯(丙交酯)。写出由乳酸生成的环状二酯的两个非对映异构体的结构式并指出哪个非对映体是不可解析的；(b)由 CH_3CHO 合成乳酸。

解☞





卤代羧酸

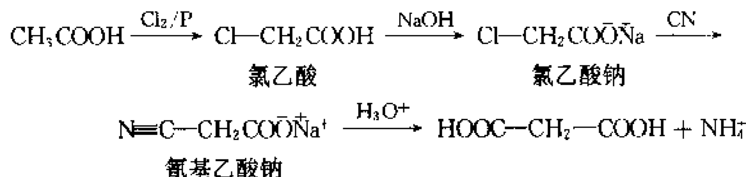
除 α-卤代羧酸外，其他卤代羧酸和羟基羧酸相似，当存在 β-H 时，在加热条件下 α-卤代酸和 KOH 醇溶液反应生成 α,β-不饱和酸。

$$R—CH_2CH(X)—COOH \xrightarrow{醇/KOH} R—CH═CH—COO^- K^+ \xrightarrow{H^+} R—CH═CH—COOH$$

α,β-不饱和酸盐

问题 16.26　由 CH_3COOH 制备丙二酸($HOOC—CH_2—COOH$)

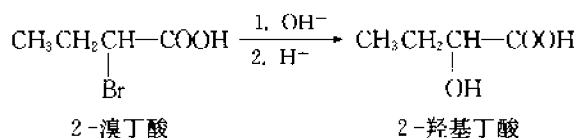
解☞　首先将 CH_3COOH 转变为 $ClCH_2COOH$，在用 CN 取代 Cl 之前，将该酸转变为其相应的盐，以防止剧毒物质 HCN 的生成。C≡N 基团在酸性条件下发生水解即得目标化合物。在碱性条件下水解可能发生脱酸。



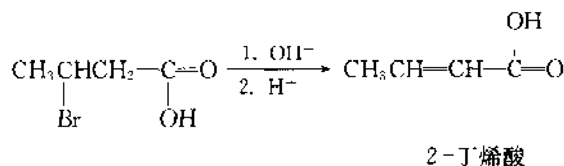
问题 16.27　下列化合物和碱(NaOH)性水溶液反应，产物是什么？(a)2-溴丁酸；(b)3-溴丁酸；

(c)4-溴丁酸;(d)5-溴戊酸(在(a)和(b)中生成的盐再进行酸化)。

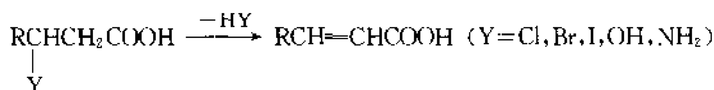
解 (a) 通过 S_N2 取代反应,生成 α-羟基酸



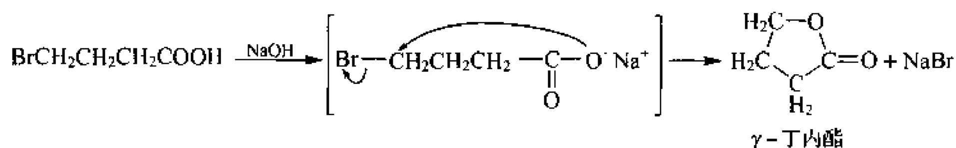
(b) 脱卤化氢,生成 α,β-不饱和酸。这一反应之所以容易发生是由于生成了共轭体系。



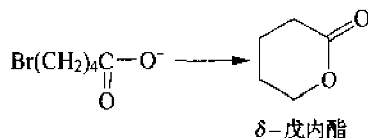
消除反应是 β-取代羧酸的典型反应,



(c) γ-卤代酸发生分子内羧酸根取代 X^- 的 S_N2 反应,生成 γ-内酯。



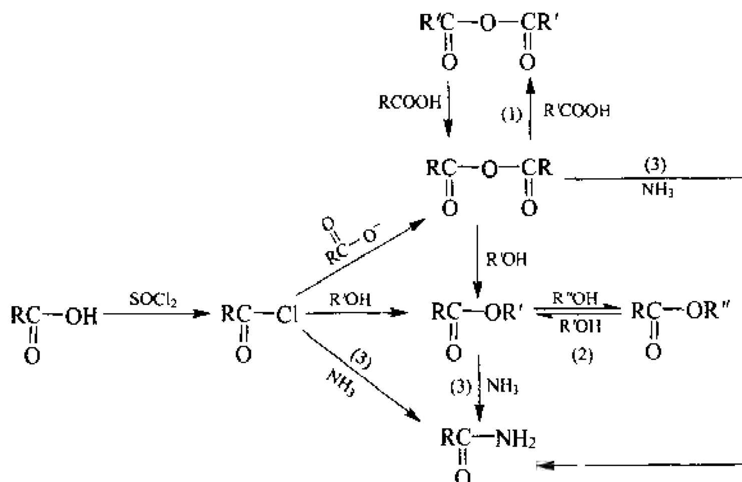
(d) 和(c)相似,生成 δ-内酯



分子内亲核取代反应,如生成内酯,比分子间 S_N2 的反应快,因为后者需要双分子碰撞。邻位参与反应者被称为提供**邻位促进作用**。

16.6 酰基转移作用;羧酸衍生物的相互转化

酰基转移作用即将酰基由 G 基团转移给另一个基团,生成不同的羧酸衍生物。图 16-1,对酰基转移反应进行了概括。即由较活泼的衍生物转变为较不活泼的衍生物。因为乙酸酐的



(1) 生成交换酸酐 ——酸酐交换

(2) 交换酯化 —酯交换

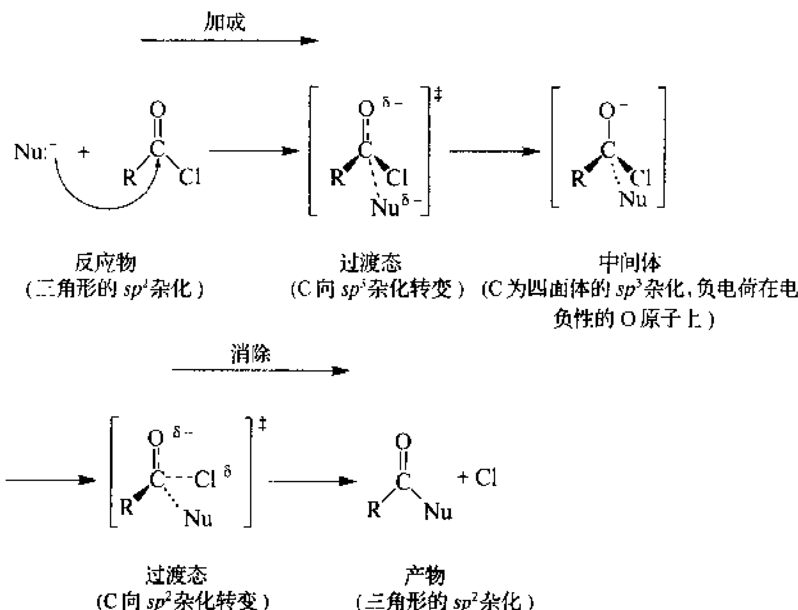
(3) 也适于 $H_2NR' \longrightarrow RCONHR'$ 和 $HNR'R'' \longrightarrow RCONR'R''$

图 16-1

反应不剧烈，因此常用它代替乙酰氯来制备乙酸衍生物。在酸性水溶液中，图中的 4 种羧酸衍生物都可水解生成羧酸 RCOOH；在碱性条件下，则生成羧酸盐 $RCOO^-$。

问题 16.28 (a)给出 RCOCl 和 $Nu:^-$ 反应的机理；(b)比较并解释 RCl 和 RCOCl 与 Nu: 反应的反应活性差异；(c)醛或酮分子中 C=O 的亲核进攻和羧酸衍生物分子中 C=O的亲核进攻的本质差别是什么？

解 ☞ (a) RCOG 的亲核取代反应分两步进行，如 RCOCl。第一步加成反应与酮和醛的亲核加成相似(15.4 节)；第二步(消除)脱去 G，在本例中即脱去 Cl^-。

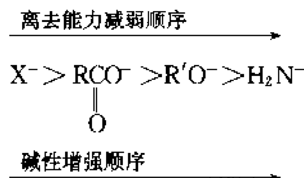


(b) 卤代烷的亲核取代反应活性远远小于酰卤，因为 RX 分子中具有四面体结构的 C 原子发生亲核进攻所生成的过渡态更拥挤，另外在亲核试剂的进攻过程中需部分破坏一个 σ 键以允许亲核试剂连接上来。而 RCOCl 中的 C=O 的亲核进攻所生成的过渡态则相对不拥挤，该过渡态可以进一步转化为四面体中间体，大多数酰基转移反应都按这一反应机理进行。这是一个加成-消除反应的例子，也使我们联想到芳香族化合物的亲核取代反应(11.3 节)。

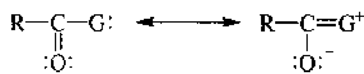
(c) 发生加成反应生成四面体中间体这一步都相同。然而由羰基化合物生成的中间体将脱去 $R:^-$(来自酮)或 $H:^-$(来自醛)又恢复羰基。如果 $R:^-$ 或 $H:^-$ 的碱性很强，则不发生消除反应。中间体将获得 H^+ 生成加成产物。由 RCOG 生成的中间体将脱去离去基团 $G:^-$。

问题 16.29 解释 RCOG 与亲核试剂反应的相对活性：$RCOX > (RCO_2)_2O > RCOOR' > RCONH_2$

解 ☞ 通常反应活性顺序和 G^- 的离去能力相关，G^- 的离去能力和 G 的碱性顺序相反。Cl^- 是最好的离去基团，碱性最弱。



尽管按照这种理论可以得出正确的答案，但忽略了这一反应机理的重要特点——脱去 G 一步不影响反应速率，因为这一步比加成步骤快。第一步慢的亲核加成决定反应速率。这里 —C(=O)—G 的共振稳定化作用非常重要：



共振稳定化程度越大，RCOG的反应活性越小。这样NH_2的共振稳定化程度最大，所以$RCONH_2$的反应活性最小；而X的共振稳定化程度最小，RCOX的反应活性最大。共振稳定化顺序和碱性顺序直接相关；例如酰胺 —N̈： 的共振稳定化程度最大，—N̈： 的碱性也最强。由于这种关系的存在，虽然理由不确切，我们仍可以利用离去基团的相对碱性得出正确的答案。

问题 16.30 确定酰基叠氮 $R—CO—N_3$ 的反应活性。叠氮酸 HN_3，$K_a=2.6\times10^{-5}$，而乙酸，$K_a=1.8\times10^{-5}$。

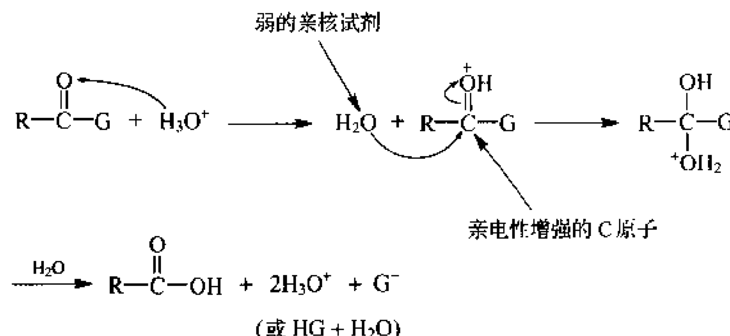
解 ☞ 因为HN_3的酸性比乙酸稍强，因此N_3^-的碱性稍弱，它是比CH_3COO^-稍好的离去基团。$RCON_3$的反应活性较RCOCl弱，但比酸酐RCOOCOR′稍强。

问题 16.31 利用Hammond原理(问题11.8)解释为什么在酰基转移的亲核反应中，强碱例如OR^-(来自酯)和NH_2^-(来自酰胺)可以成为离去基团？

解 ☞ 消除步骤即C—G键的断裂是放热反应，因为又生成了共振稳定的羰基。其过渡态，在这里指中间体，和反应物相似。结果在消除步骤中过渡态的C—G键几乎不发生断裂。离去基团G^-的碱性对反应的影响也很小，甚至无影响。

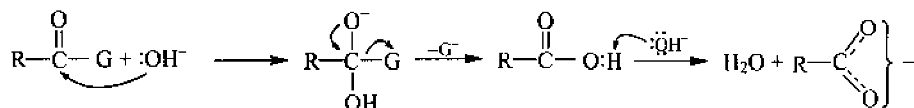
问题 16.32 给出羧酸衍生物用 (a) H_3O^+ 和(b) NaOH进行水解的反应机理。

解 ☞ (a) 羰基氧原子发生质子化，增强了羰基碳原子的亲电性，因此更容易和弱的亲核试剂H_2O反应。



[如果G为碱性的，例如OR^-，我们将得到HG(HOR)]。

(b) 强碱OH^-容易进攻羰基C。碱性水解与酸性水解不同，前者是一个不可逆反应，因为OH^-中和了羧基中的H^+，生成共振稳定的结构$RCOO^-$。



问题 16.33 说明下列反应是否容易进行，并解释之。

(a) $CH_3COCl + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HCl$

(b) $CH_3COOH + NH_3 \longrightarrow CH_3CONH_2 + H_2O$

(c) $(CH_3CO)_2O + NaOH \longrightarrow CH_3COOH + CH_3COO^-Na^+$

(d) $CH_3COBr + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + HBr$

(e) $CH_3CONH_2 + NaOH \longrightarrow CH_3COO^-Na^+ + NH_3$

(f) $CH_3COOCH_3 + Br^- \longrightarrow CH_3COBr + {}^-OCH_3$

解 ☞ 如果引入基团(Nu: 或 Nu:⁻)的碱性大于离去基团G^-，或者最终产物为共振稳定的$RCOO^-$，则酰基化合物的亲核取代反应都容易进行。(a)容易。水的碱性比Cl^-强，反应很剧烈。(b)不容易。NH_3和RCOOH反应生成$RCOO^-NH_4^+$，它不能继续反应。经过强烈加热干燥的$RCOO^-NH_4^+$可得到酰胺产物，因为NH_4^+所起的酸性催化作用有利于反应的进行。(c)容易。离去基团$RCOO^-$的碱性小于OH^-。(d)容易。Br^-的碱性比乙醇更弱。(e)容易。尽管NH_2^-的碱性比OH^-强，但在碱性溶液中生成了共振稳定的$RCOO^-$，因此反应趋

于完成。(f) 不容易。Br^- 的碱性比 CH_3O^- 弱。

16.7 羧酸衍生物的其他化学反应

酰氯(酰氯的制备,见 16.3 节)

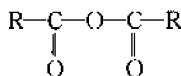
利用酰氯进行苯环的 Friedel-Crafts 酰化反应,酰氯与有机金属化合物的反应及酰氯还原生成醛的反应都已在 15.2 节中讨论过。

问题 16.34 写出丙酰氯与下列化合物反应生成的主要产物的结构与名称:(a) H_2O,(b) C_2H_5OH,(c) NH_3,(d) C_6H_6($AlCl_3$),(e) $(n\text{-}C_3H_7)_2CuLi$,(f) NaOH 溶液,(g) $LiAl(O\text{-}t\text{-}C_4H_9)_3$,(h) H_2NOH,(i) CH_3NH_2,(j) Na_2O_2(过氧化钠)

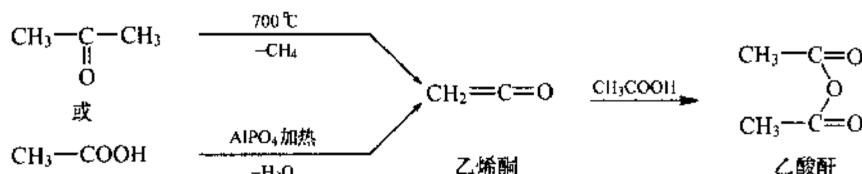
解 ☞ (a) CH_3CH_2COOH,丙酸;(b) $CH_3CH_2COOC_2H_5$,丙酸乙酯;(c) $CH_3CH_2CONH_2$,丙酰胺;(d) $C_6H_5COCH_2CH_3$,苯基乙基酮;(e) $CH_3CH_2COC_3H_7$,3-己酮 (f) $CH_3CH_2COO^-Na^+$,丙酸钠;(g) CH_3CH_2CHO,丙醛;(h) $CH_3CH_2C(=O)—NHOH$,丙基异羟肟酸;(i) $CH_3CH_2CONHCH_3$,N-甲基丙酰胺(取代酰胺);(j) $CH_3CH_2C(=O)—O—O—C(=O)CH_2CH_3$,过氧化丙酰。

羧酸酐

所有羧酸都有酸酐



但最常用的是乙酸酐,其合成方法如下:



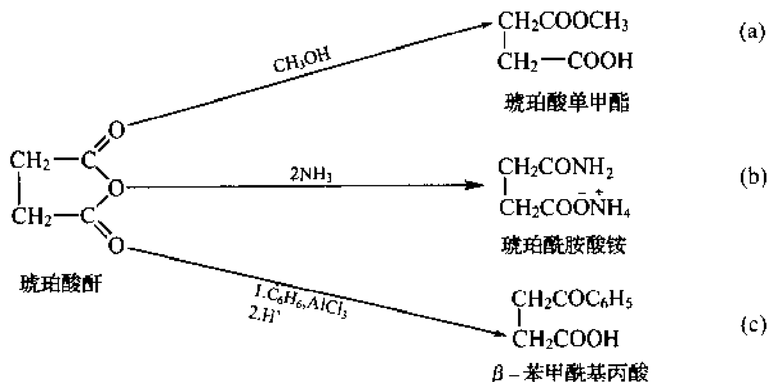
二羧酸,$HOOC(CH_2)_nCOOH$ ($n=2$ 或 3),加热可发生分子内脱水生成环状酸酐[问题 16.22(a) (b)]。酸酐的反应和酰氯相似。由于乙酸酐反应不剧烈,常用乙酸酐代替乙酰氯来反应。酸酐也可以和芳环发生亲电取代反应而使其酰化。

问题 16.35 写出乙酸酐和下列物质反应的产物:(a) H_2O,(b) NH_3,(c) C_2H_5OH,(d) C_6H_6 和 $AlCl_3$。

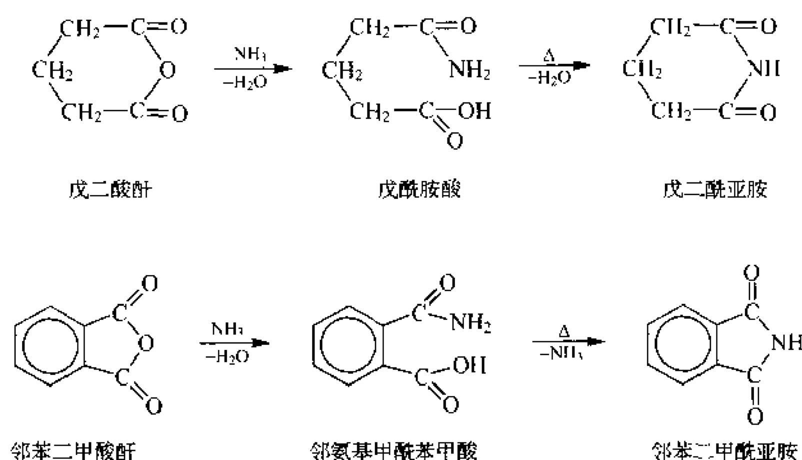
解 ☞ (a) $2CH_3COOH$;(b) CH_3CONH_2 + $CH_3CO_2^-NH_4^+$;(c) $CH_3COOC_2H_5$ + CH_3COOH,这是一种制备乙酸酯的好方法;(d) $C_6H_5COCH_3$,Friedel-Crafts 酰化反应。

问题 16.36 写出 1mol 环状琥珀酸酐(问题 16.22)和下列化合物反应生成产物的结构式和名称:(a) 1mol CH_3OH;(b) 2mol NH_3;(c) 1mol C_6H_6(有 $AlCl_3$ 存在)。

解 ☞ 生成的产物为:酸酐的一半转变为羧酸衍生物,另一半则转变为羧酸。

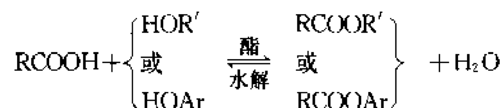


二羧酸的单酰胺，$HOOC(CH_2)_nCONH_2$（$n=2$，3），在加热条件下可生成环酰亚胺。



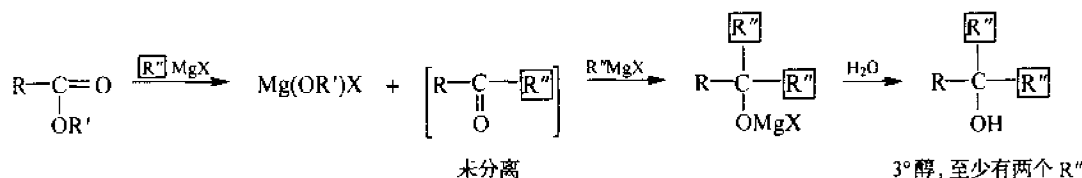
酯类

问题 16.16 中给出的酯化反应机理是一个可逆反应，逆反应即酯的酸催化水解。以此反应为例，根据微观可逆性原理，正反应和逆反应具有相同的中间体和过渡态。

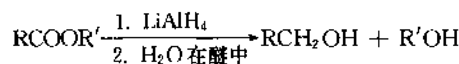


关于立体位阻效应，参见问题 16.37。

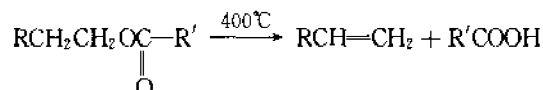
酯和 Grignard 试剂反应：



酯还原得到醇：



酯发生热解生成烯烃：

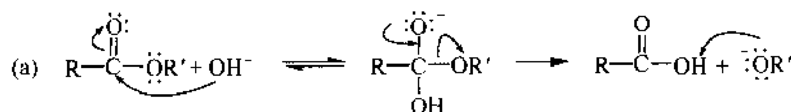


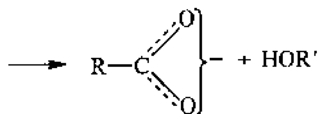
问题 16.37　利用酯化反应机理解释为什么当醇、酸或两者都带有支链取代基时，酯化反应和酯的水解反应速率都很小？

解　RCOOH 和 RCOOR′中羰基碳原子是三角形的 sp^2 杂化，但反应中间体是四面体的 sp^3 杂化。如果 R′OH 的 R′或 RCOOH 中的 R 是支链化的，生成这种拥挤的过渡态就比较困难，而且速度很慢。

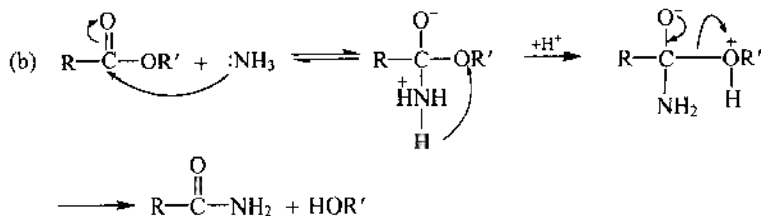
问题 16.38　写出 RCOOR′发生下列反应的机理：(a) 和 OH^- 水溶液反应生成 $RCOO^-$ 和 R′OH（**皂化**反应）；(b) 和 NH_3 反应生成 $RCONH_2$；(c) 和 R″OH 在酸(HA)中生成新的酯 RCOOR″（酯交换反应，16.6 节）。

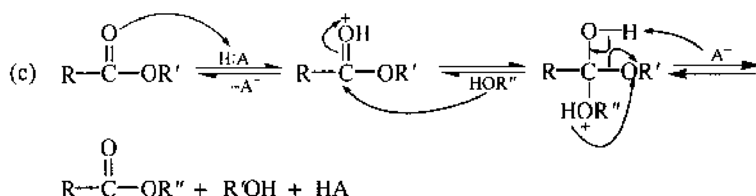
解





最后一步是不可逆的，反应可以进行完全。

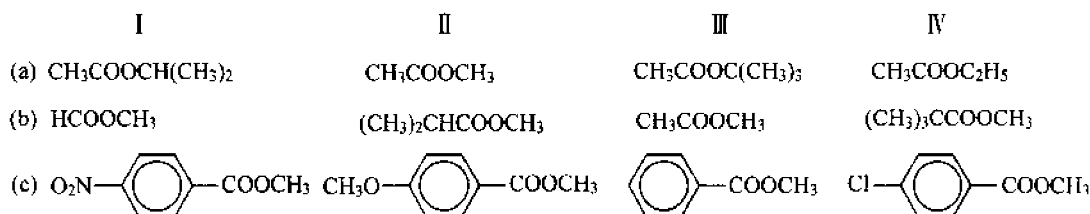




$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR'' + R'OH + HA$$

为使反应进行完全，需要加入过量的 R″OH。当 R′OH 沸点较 R″OH 低时，可以采用蒸馏除去 R′OH。

问题 16.39　用数字 1～4 表示化合物Ⅰ至Ⅳ发生碱性水解的相对反应速率，其中 1 表示最慢，4 表示最快，并指出决定反应速率的因素。



	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
(a)	$CH_3COOCH(CH_3)_2$	CH_3COOCH_3	$CH_3COOC(CH_3)_3$	$CH_3COOC_2H_5$
(b)	$HCOOCH_3$	$(CH_3)_2CHCOOCH_3$	CH_3COOCH_3	$(CH_3)_3CCOOCH_3$
(c)	$O_2N-C_6H_4-COOCH_3$	$CH_3O-C_6H_4-COOCH_3$	$C_6H_5-COOCH_3$	$Cl-C_6H_4-COOCH_3$

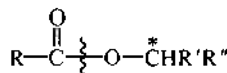
解 ☞　见表 16－2。

表 16－2

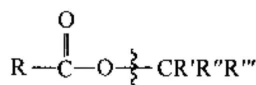
	水解的相对反应速率				决定反应速率的因素
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	
(a)	2	4	1	3	立体效应（醇部分支链化）
(b)	4	2	3	1	立体效应（酸部分支链化）
(c)	4	1	2	3	吸电子基团的分散作用，使得过渡态的负电荷进一步分散，增加了反应活性。

问题 16.40　利用 $H_2{}^{18}O$ 酸催化水解带有光学活性的 3°醇的羧酸酯 RCOOC* R′R″R‴，得到含有^{18}O 且发生部分外消旋化的 3°醇 R′R″R‴C ^{18}OH。同样水解具有手性的 2°醇的羧酸酯，生成醇的光学活性未改变，^{18}O 存在于酸分子中。试解释之。

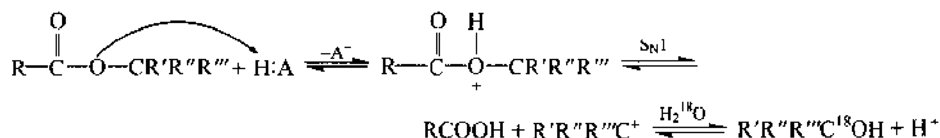
解 ☞　大多数 2°和 1°醇的羧酸酯的水解是发生 O—酰基键的断裂，



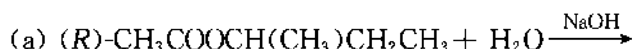
由于手性碳 C* 上的键未发生断裂，所以不发生外消旋化。然而 3°醇的羧酸酯的水解是由于发生 S_N1 机理的 O—烷基键断裂，



生成 RCOOH 和 3°碳正离子 $^{+}CR'R''R'''$。碳正离子和溶剂($H_2{}^{18}O$)反应生成 $R'R''R'''C^{18}OH$。这个醇是部分外消旋化的，因为碳正离子是外消旋化的。



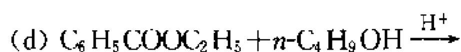
问题 16.41　写出下列反应所生成的有机产物的结构式：



(a) (*R*)-$CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow{NaOH}$

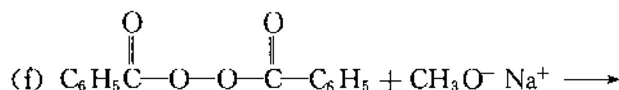
(b) (*R*)-$CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3 + H_3O^+ \longrightarrow$

(c) $C_6H_5COOC_2H_5 + NH_3 \longrightarrow$



(d) $C_6H_5COOC_2H_5 + n\text{-}C_4H_9OH \xrightarrow{H^+}$

(e) $C_6H_5COOC_2H_5 + LiAlH_4 \longrightarrow$



(f) $C_6H_5C(=O)—O—O—C(=O)—C_6H_5 + CH_3O^- Na^+ \longrightarrow$

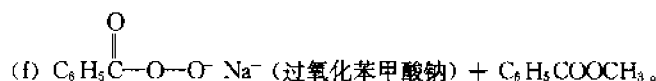
解 (a) CH_3COO^- Na^+ + (*R*)-$HOCH(CH_3)CH_2CH_3$。这个醇为 2°醇；我们发现发生了 O—酰基键的断裂，醇的构型未变。$RCOO^- Na^+$ 是碱性溶液中生成的。

(b) CH_3COOH + (*R*)-$HOCH(CH_3)CH_2CH_3$。这里也是发生了 O—酰基键的断裂。

(c) $C_6H_5CONH_2 + C_2H_5OH$。

(d) $C_6H_5COO\text{-}n\text{-}C_4H_9 + C_2H_5OH$，酸催化酯交换反应。

(e) $C_2H_5CH_2OH + C_2H_5OH$。



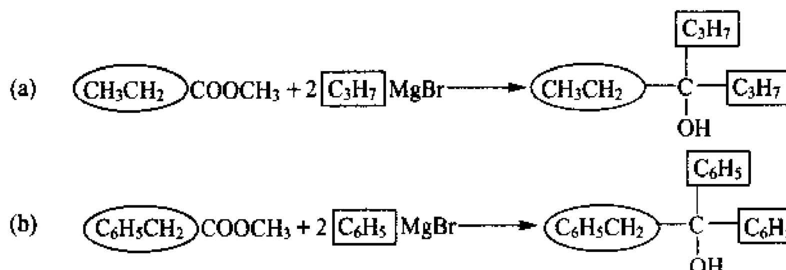
(f) $C_6H_5C(=O)—O—O^-$ Na^+ (过氧化苯甲酸钠) + $C_6H_5COOCH_3$。

问题 16.42　写出下列反应所生成醇的结构式：

(a) $CH_3CH_2COOCH_3 + 2C_3H_7MgBr$

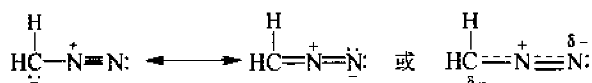
(b) $C_6H_5CH_2COOCH_3 + 2C_6H_5MgBr$

解 来自 Grignard 试剂的两个 R 或 Ar 基团将和甲醇碳原子相连，同时羰基碳原子变为甲醇碳原子。

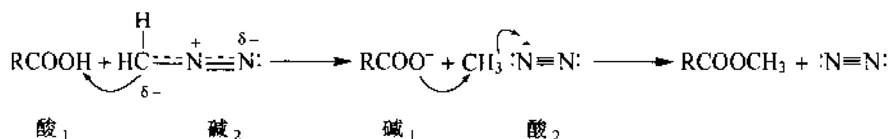


问题 16.43　RCOOH 和 CH_2N_2 反应可以用于小规模制备甲酯。请给出取代 N_2 的 S_N2 反应的机理。

解 重氮甲烷是一个共振杂化体

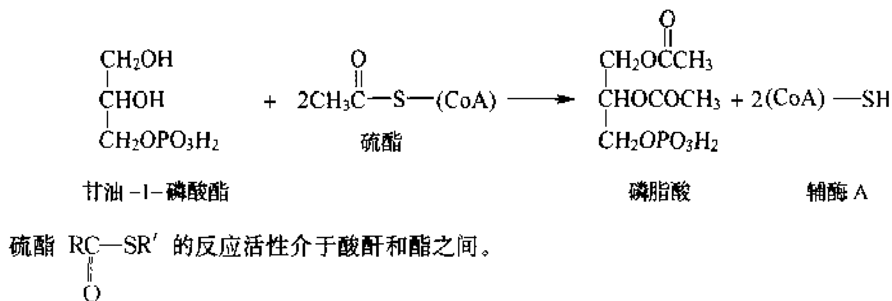


我们有：



问题 16.44　在活细胞内，醇经过硫酯 CH_3COS—(CoA)(乙酰基辅酶 A)，可以转变为乙酸酯(乙酰化)，其中 CoA 是一个很复杂物质的缩写。利用甘油-1-磷酸酯说明该反应。

解 ☞



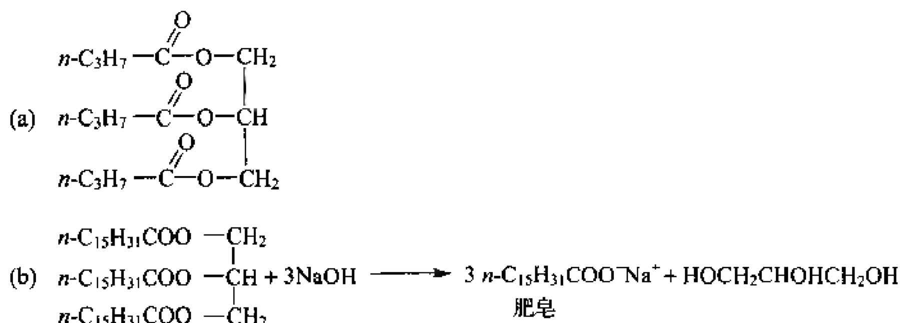
硫酯 $RC(=O)—SR'$ 的反应活性介于酸酐和酯之间。

油脂(脂肪和油)

油脂是甘油($HOCH_2CHOHCH_2OH$)与羧酸酰基反应生成的各种酯的混合物。这些羧酸通常为长链羧酸。这些**三酰基甘油**又称为**三甘油酸酯**。因为它们是天然存在的且只溶于非极性溶剂因而属于脂类化合物。三个酰基可以是相同的，也可以是不同的。脂肪是固体的饱和酸酯；油是含有 C═C 双键的顺式结构的不饱和酸的甘油酯，棕榈油和椰子油除外。C═C 双键的存在阻止了分子间的紧密堆积。

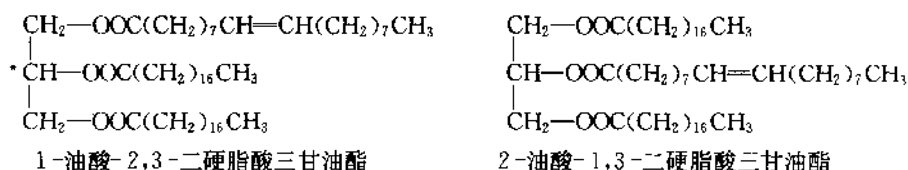
问题 16.45　(a)写出丁酸脂肪的结构式(在黄油中发现)；(b)由大分子量的羧酸形成的脂肪发生碱性水解，可以得到羧酸盐(肥皂)。写出棕榈酸脂肪(n-$C_{15}H_{31}COOH$)和 NaOH 水溶液反应的方程式。

解 ☞



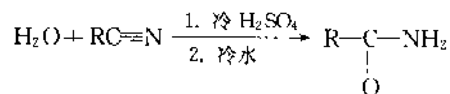
问题 16.46　两个甘油酸酯异构体发生水解得到 1mol $C_{17}H_{33}COOH$(A)和 2mol $C_{17}H_{35}COOH$(B)。还原 B 得到 n-硬脂醇 $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$。化合物 A 和 1mol H_2 加成生成化合物 B，而和 O_3 反应发生键断裂，生成壬醛 $CH_3(CH_2)_7CH═O$ 和 9-羰基壬酸，$O═CH(CH_2)_7COOH$。请写出这两个三甘油酸酯异构体的结构式。

解 ☞　化合物 B 还原生成硬脂醇，所以它为硬脂酸 $CH_3(CH_2)_{16}COOH$。化合物 A 为含有一个双键的不饱和酸，断裂产物表明双键位于 C^9，说明它为油酸 $CH_3(CH_2)_7CH═CH(CH_2)_7COOH$。水解生成 1mol 油酸和 2mol 硬脂酸，所以它们的可能结构为：

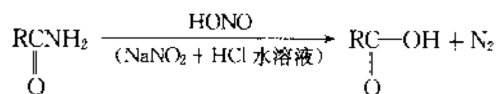


酰胺

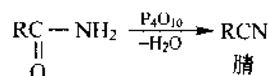
除酰基转移反应和羧酸铵加热反应(参见 16.3 节)外,腈发生部分水解也可以得到伯酰胺:



酰胺在酸性或碱性条件下可以发生缓慢的水解。反应机理如问题 16.32 所示。伯酰胺和 HNO_2 反应可转化为 RCOOH



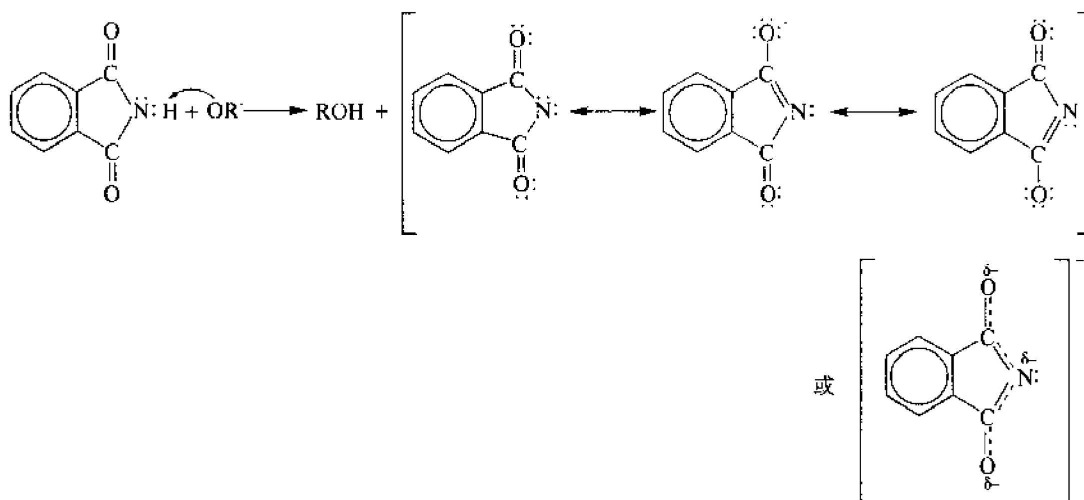
用 P_4O_{10}脱水可生成 RCN



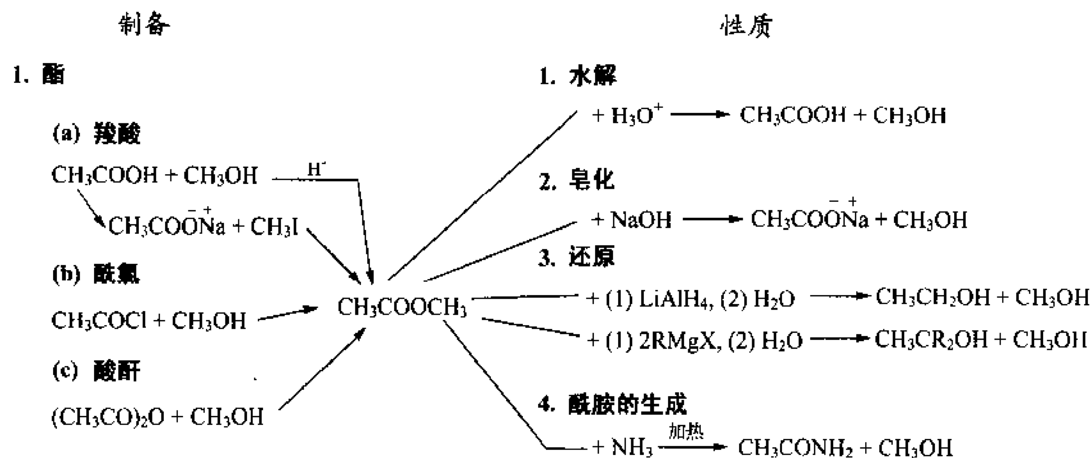
在 Hofmann 降解反应中,$RCONH_2$转变为 RNH_2(18.2 节)

问题 16.47 利用电荷离域和共振概念解释二酰亚胺的酸性(它们可溶于 NaOH)。

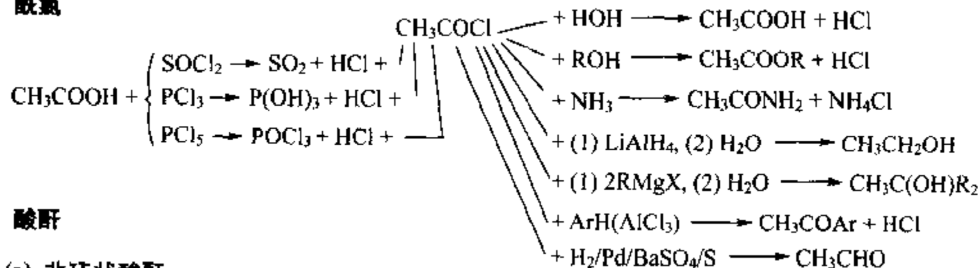
解 二酰亚胺分子中氮原子上的 H 具有酸性,因为它的共轭碱氮原子上的负电荷可以离域到两个羰基的氧原子上,从而使负离子稳定。



16.8 羧酸衍生物化学小结

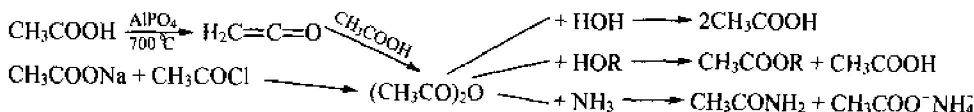


2. 酰氯

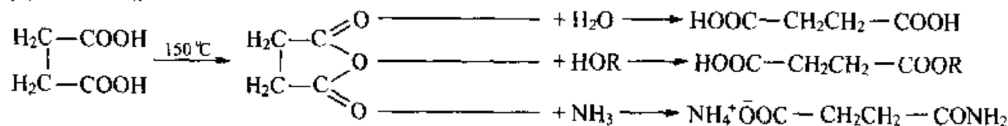


3. 酸酐

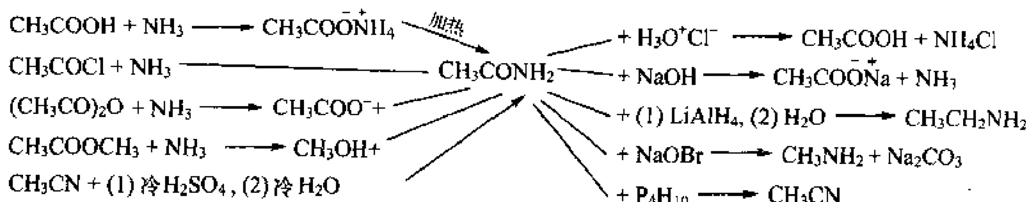
(a) 非环状酸酐



(b) 环状酸酐



4. 酰胺



16.9 羧酸及其衍生物的分析测试

中和当量[1)]

羧酸溶于 Na_2CO_3 中放出 CO_2。羧酸的中和当量或当量质量可用标准碱溶液滴定来确定，即 1 当量的碱所中和的酸的克数。如果中和 0.500g 未知酸需要 40.00mL 0.100N[2)] 碱溶液。碱的当量数为

$$\frac{40.00\text{mL}}{1000\text{mL/L}}\times 0.100\,\frac{\text{eq}}{\text{L}}=0.00400\text{eq}$$

用酸的质量除以碱的当量数即可得到中和当量。例如：

$$\frac{0.500\text{g}}{0.00400\text{eq}}=125\text{g/eq}$$

问题 16.48 某羧酸的相对分子质量=118，169.6mL 的 1.000 N KOH 溶液可中和 10.0g 该羧酸。在加热条件下，该羧酸可失去 1mol H_2O，且不失去 CO_2。这种羧酸是什么？

解 ☞ 碱的体积(0.1696L)乘以碱的当量浓度(1.000eq/L)得到被滴定酸的当量数0.1696。酸的质量为 10.0g，所以酸的当量质量为：

$$\frac{10.0\text{g}}{0.1696\text{eq}}=59.0\text{g/eq}$$

由于酸的分子量(118)是酸的当量质量的两倍，因此 1mol 酸分子等于 2 当量的酸。当量数等于电离的氢离子数，因此该羧酸含有两个羧基 COOH。

两个 COOH 的重量为 90g，分子中剩余部分的质量为 118－90＝28g(2 个碳原子和 4 个氢原子)。由于加热时无 CO_2 放出，两个羧基一定被碳原子分开，该化合物为琥珀酸 $HOOCCH_2CH_2COOH$。

---

1) 非法定用法。为保持原书风格，中文译本保留了这种用法。

2) 当量浓度及其单位符号“N”均为非法定使用方法。1N＝(1mol/L)÷基团数。

光谱鉴定方法

1. 红外

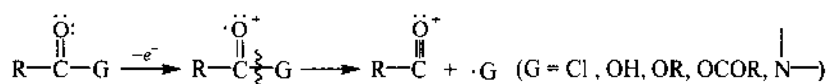
RCOOH 以氢键形成二聚态(问题 16.3(b))时,在 2500～3000cm^{-1} 区域内出现强的 O—H伸缩振动吸收带。脂肪酸强的羰基吸收带位于 1700～1725cm^{-1},芳香族羧酸的羰基吸收位于 1670～1700cm^{-1}。羧酸衍生物(G=X、OH、OR′、OCOR、N—)的特征吸收见表 12-1。

2. NMR

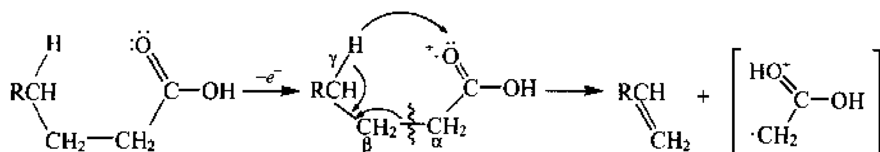
羧基中 H 原子所受的屏蔽很小,因此它的吸收峰位于低场,δ=10.5～12.0 (ppm)。表 12-4和表 12-6 分别列出了质子和^{13}C 的化学位移。

3. 质谱

羧酸及其衍生物裂解生成稳定的酰鎓离子和自由基



和其他羰基化合物一样,羧酸也发生 β-断裂和 γ-H 转移



16.10 碳酸衍生物

问题 16.49 下列羧酸是不稳定的,它们的分解产物见括号内:碳酸$(HO)_2C=O$(CO_2+H_2O);氨基甲酸 H_2NCOOH(CO_2+ NH_3);氯甲酸 ClCOOH(CO_2+ HCl)。指出下列稳定化合物是如何由上述一种或几种不稳定羧酸衍生物合成的? 并写出未给出俗名的化合物的名称。

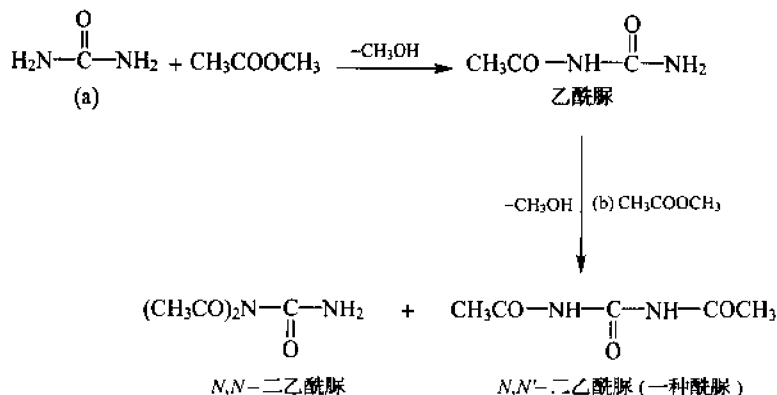
(a) 光气　(b) 脲　(c)

(d) 　(e) 　(f) 异氰酸

解 (a) 氯甲酸酰氯化;(b) 氨基甲酸酰胺化;(c) 氯甲酸酯化,氯甲酸甲酯;(d) 碳酸二酯化,碳酸二甲酯;(e) 氨基甲酸酯化,氨基甲酸甲酯(俗称尿烷);(f) 氨基甲酸脱水。

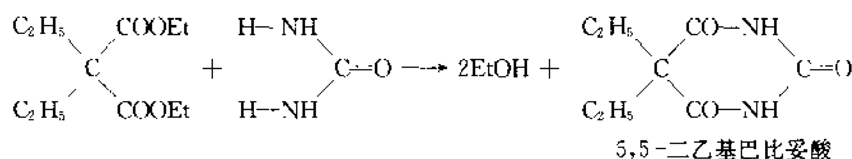
问题 16.50 给出 1mol 脲和(a)1mol,(b)1/2mol 乙酸甲酯(或乙酰氯)反应的产物。

解



问题 16.51　巴比妥酸盐是各种 5,5-二烷基巴比妥酸的总称，它们具有镇定和安眠作用。写出由脲和二乙基丙二酸酯缩合制备佛罗那（5,5-二乙基巴比妥酸）的反应式[见问题 17.11(a)]。

解 ☞



5,5-二乙基巴比妥酸

戊巴比妥即 5-乙基-5-(1-甲基丁基)-巴比妥酸。

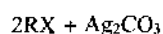
16.11　碳酸衍生物化学小结

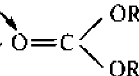
制备　　　　　　　　　　　　　　　　　　性质

1. 酯

(a) 光气

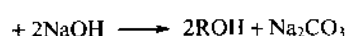
(b) 卤代烷



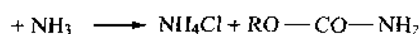


1. 氨解

2. 皂化

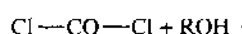


3. 酰基转移

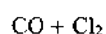


2. 酰氯

(a) 氯甲酸酯

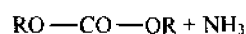


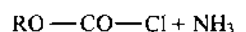
(b) 羰基氯



3. 氨基甲酸衍生物

(a) 酯（尿烷）





烷基氨基甲酸酯

$+HOH \longrightarrow ROH + CO_2 + NH_3$

(b) 氯化物

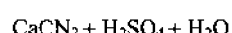
氨基甲酰氯

$\xrightarrow{60℃}$ $H-N=C=O + HCl$

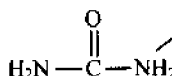
4. 脲

(a) 氰酸铵

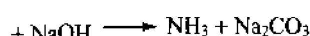
(b) 氰氨化钙

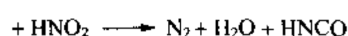


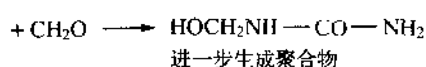
(c) 光气



4. 其他各种反应

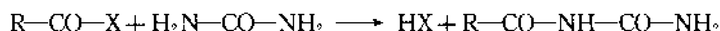




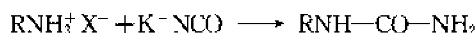


进一步生成聚合物

5. 酰脲

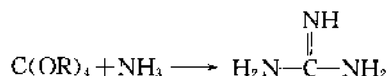


6. 烷基脲

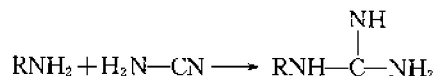


7. 胍

(a) 烷基原碳酸酯



(b) 胺和氨腈反应

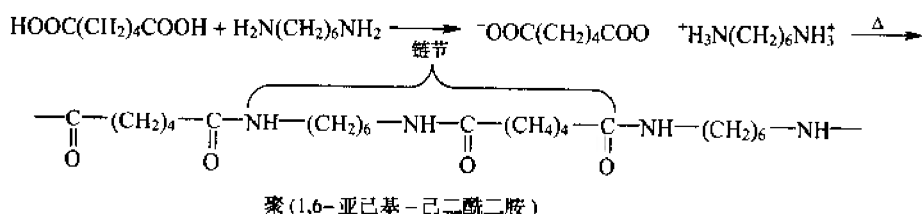


16.12　缩聚物的合成

缩聚物是由单体经过分子间脱去小分子如水和醇而形成的。最重要的缩聚物是聚酯、聚酰胺。聚氨酯是另一种羧酸衍生物的聚合物。

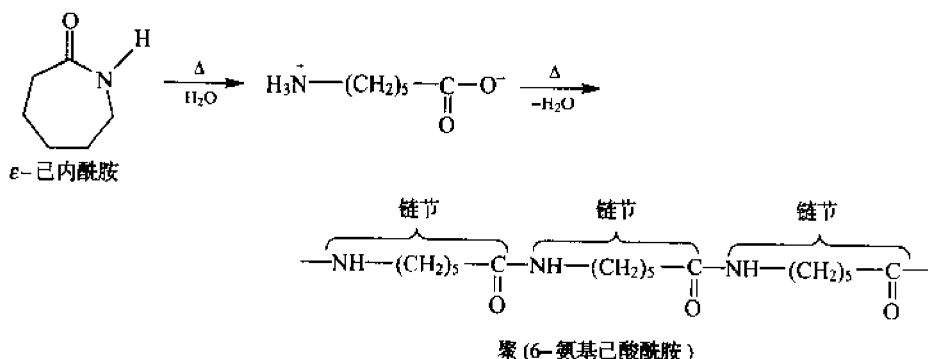
问题 16.52　写出由下列指定反应物聚合得到的缩聚物的结构和涉及的反应式：(a)由己二酸和己二胺合成尼龙-66；(b)由 ε-己内酰胺合成尼龙-6；(c) 由对苯二甲酸二甲酯和乙二醇合成涤纶；(d)由甘油和苯二甲酸合成甘油醇酸树脂；(e)由二异氰酸酯和乙二醇合成聚氨酯。

解　(a) 尼龙-66 为聚酰胺，它由己二酸和己二胺反应而得。酰胺键-CONH-是脱水后生成的。反应首先生成尼龙盐，尼龙盐受热得到尼龙-66。



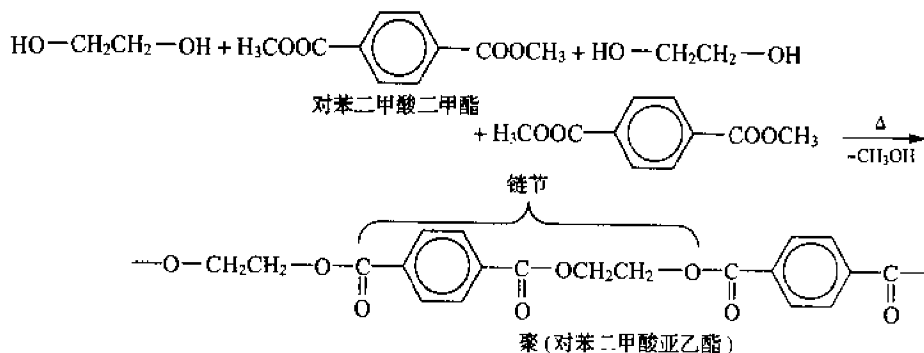
聚(1,6-亚己基-己二酰二胺)

(b) 尼龙-6 也是一种聚酰胺。它由一种单体 ε-己内酰胺聚合而得。该单体是 ε-氨基己酸的环酰胺。加热可以使内酰胺开环生成氨基酸盐，它和另一分子的氨基酸盐发生分子间脱水生成酰胺键。



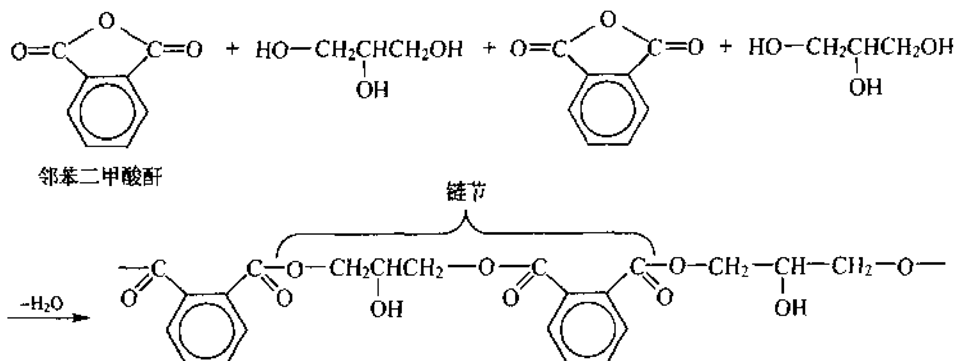
聚(6-氨基己酸酰胺)

(c) 涤纶是一种聚酯。它由对苯二甲酸二甲酯和乙二醇发生酯交换反应而得。



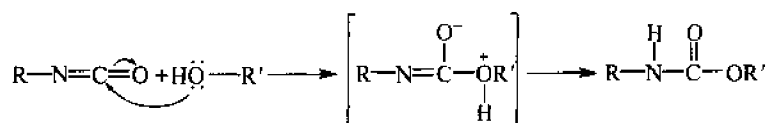
聚(对苯二甲酸亚乙酯)

(d) 甘油醇酸树脂也是一种聚酯。但甘油缩合将生成交联的热固性树脂。在第一阶段由较活泼的伯 OH 生成线形聚合物

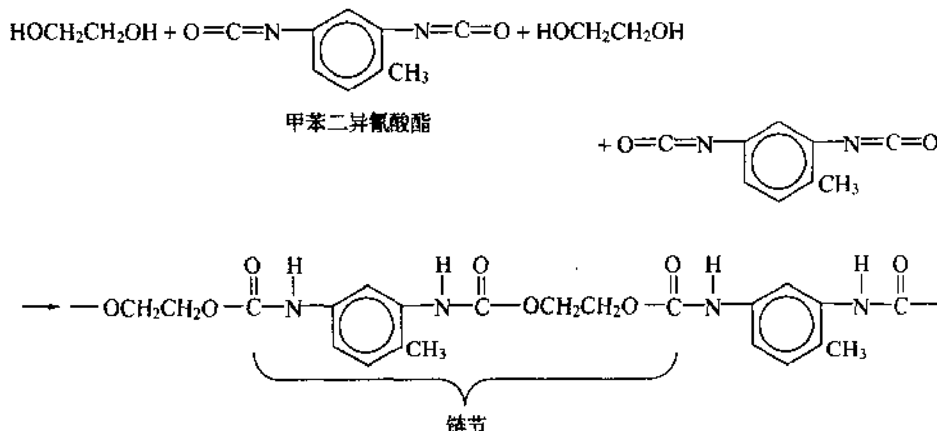


游离的 2° OH 再和更多的邻苯二甲酸酐交联。

(e) 氨基甲酸乙酯(尿烷)[问题 16.47(e)]可以由异氰酸酯和醇或酚反应制得,该反应很快,而且为放热反应。



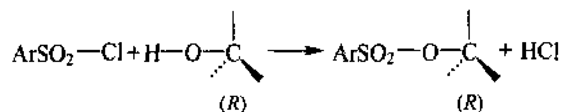
聚氨酯由二醇和二异氰酸酯反应而制得。二异氰酸酯是含有两个—N=C=O 的化合物(例如甲苯二异氰酸酯)



16.13　磺酸衍生物

磺酸,$R(Ar)SO_3H$,可以生成和羧酸类似的衍生物(见表 16-3)。它们是磺酰氯、磺酸酯和磺酰胺。除磺酸酯和磺酰胺不能直接由磺酸制备外,磺酰基转化反应和酰基转移反应相似。见问题 13.16 磺酰氯和磺酸酯的制备。

带有光学活性的醇制备磺酸酯时,手性碳原子的构型不发生翻转。这是因为这一反应中发生的是醇的 H—O 键的断裂。



用 Zn 和酸还原磺酰氯,首先生成亚磺酸,然后生成硫酚:

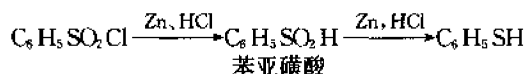


表 16-3　磺酸和羧酸化学性质的对比

	磺酸	羧酸
酸	$Ar(R)SO_3H$	RCOOH
1. 酸性强度	强	弱
2. 生成衍生物	间接($ArSO_2Cl$)	直接
3. 酸负离子的亲核取代反应(只有与 $ArSO_3^-$ 发生)	被 OH^-、CN^- 取代	无
4. 水中的溶解性	溶解	不溶，除分子量较小的酸外
酯	$ArSO_2OR$	R'COOR
1. 制备	由 $ArSO_2Cl$ 制备	由羧酸、酰氯或酸酐制备
2. 用 H_2O^{18} 水解	$ArSO_3H$ + $R^{18}OH$，烷氧键断裂	$R'CO^{18}OH$ + ROH，酰氧键断裂
3. 和亲核试剂反应	发生在烷基碳原子上，伴随有构型翻转(如 RX)	发生在酰基碳原子上，构型保持，偶尔 R 发生外消旋化。中间体为 sp^3 杂化，且具有八隅体结构
酰氯	$ArSO_2Cl$	RCOCl
1. 生成酸、酯和酰胺	慢；需要碱催化	快(ArCOCl 需要碱催化)
2. 还原	还原为亚磺酸，$ArSO_2H$ (Zn, HCl)和硫酚 ArSH	还原为 RCHO
酰胺	$ArSO_2NH_2$	$RCONH_2$
1. 水解	只能被酸水解，慢	可被酸或碱水解，快
2. 由酰氯制备酰胺	慢	快
3. 氮原子上 H 原子的酸性	可和 OH^- 形成盐	不生成盐

问题 16.53　给下列化合物：(a)$C_6H_5SO_2OCH_3$，(b)$C_6H_5SO_2NH_2$，(c)p-$BrC_6H_4SO_2Cl$ 命名。

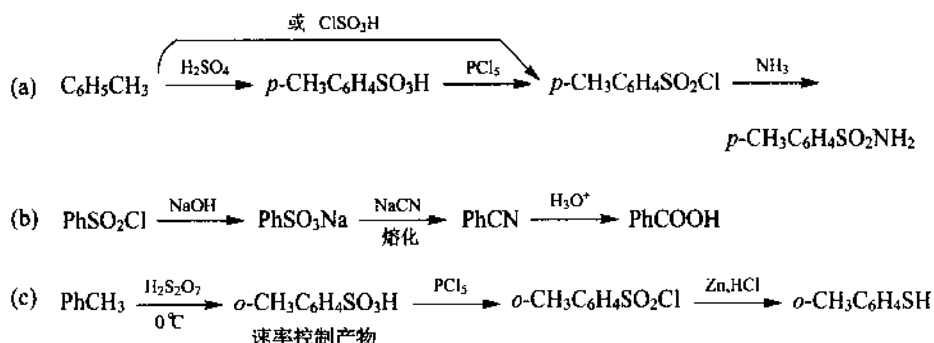
解 ☞　(a)苯磺酸甲酯；(b)苯磺酰胺；(c)p-溴苯磺酰氯。

问题 16.54　写出 $PhSO_2Cl$ 与下列化合物反应所生成产物的结构式：(a)苯酚；(b)苯胺；(c)水；(d)过量 Zn 和 HCl 。

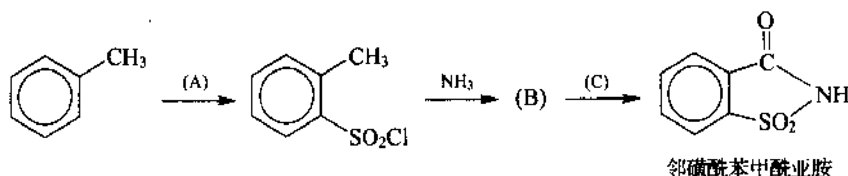
解 ☞　(a)苯磺酸苯酯，$PhSO_2OPh$；(b)N-苯基苯磺酰胺；$PhSO_2NHPh$；(c)苯磺酸 $PhSO_2OH$；(d)硫酚，PhSH。

问题 16.55　制备：(a)由甲苯制备对甲苯磺酰胺(对甲苯磺酰基＝p-$CH_3C_6H_4SO_2$—＝Ts)；(b)由 $PhSO_2Cl$ 制备 PhCOOH；(c)由 $PhCH_3$ 制备 o-甲基硫酚。

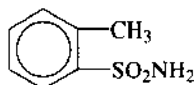
解 ☞



问题 16.56　写出合成邻磺酰苯甲酰亚胺(糖精)过程中所涉及的化合物 A 到 C 的结构式。

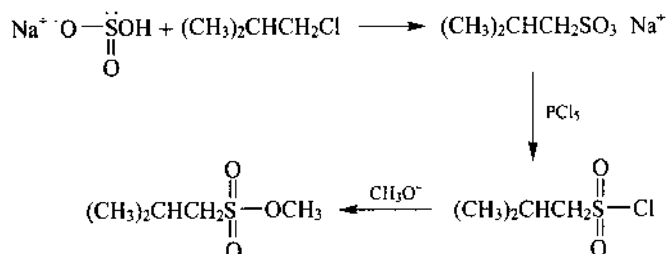


邻磺酰苯甲酰亚胺

解 ☞ (A) $ClSO_3H$ (B)  (C) $KMnO_4$

问题 16.57 由 1-氯-2-甲基丙烷制备 2-甲基丙磺酸甲酯。

解 ☞ 在形成 C—S 键的 S_N2 反应中，亚硫酸氢根负离子是亲核试剂。尽管氧原子带有负电荷，S：的亲核性仍比 O^- 强。

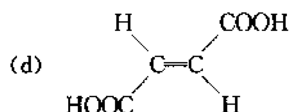
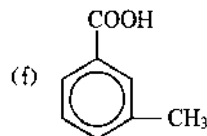


注意制备这种酯必须用强碱 CH_3O^-，而不是弱碱 CH_3OH。这是相对较活泼的酰氯和不活泼的磺酰氯之间的重要区别。

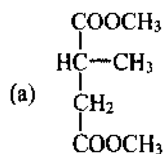
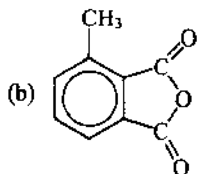
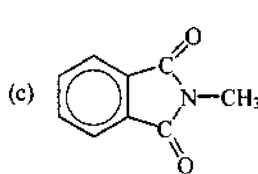
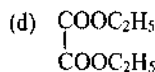
补充问题

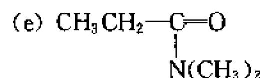
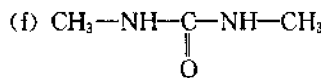
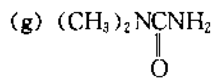
问题 16.58 写出下列化合物的结构式：(a)苯基乙酸；(b) 苯乙酸；(c)2-甲基丙烯酸；(d)(*E*)-丁烯二酸；(e) 乙二酸；(f)3-甲基苯甲酸。

解 ☞ (a) $C_6H_5CH_2COOH$ (b) $C_6H_5CH_2COOH$ (c) $CH_2{=}C(CH_3){-}COOH$

(d)  (e) HOOC—COOH (f) 

问题 16.59 给下列化合物命名：

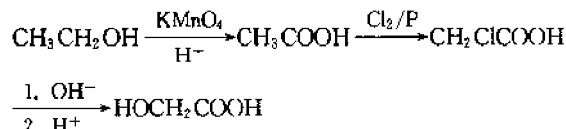
(a)  (b)  (c)  (d) 

(e)  (f)  (g) 

解 ☞ (a)α-甲基琥珀酸二甲酯(2-甲基琥珀酸二甲酯)；(b) 3-甲苯邻苯二甲酸酐；(c)*N*-甲基邻苯二甲酰亚胺；(d) 草酸二乙酯(乙二酸二乙酯)；(e) *N*,*N*-二甲基丙酰胺；(f)*N*,*N'*-二甲基脲；(g) *N*,*N*-二甲基脲。

问题 16.60 利用惟一的有机化合物乙醇制备：(a)$HOCH_2COOH$；(b)$CH_3CHOHCOOH$。

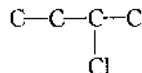
解 ☞ (a) 这个酸和乙醇含有相同的碳原子数。

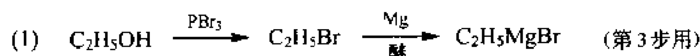


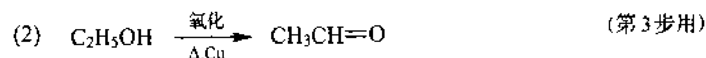
(b) 这个酸比乙醇多一个碳原子，在引入 OH 之前需要增加一个碳原子。

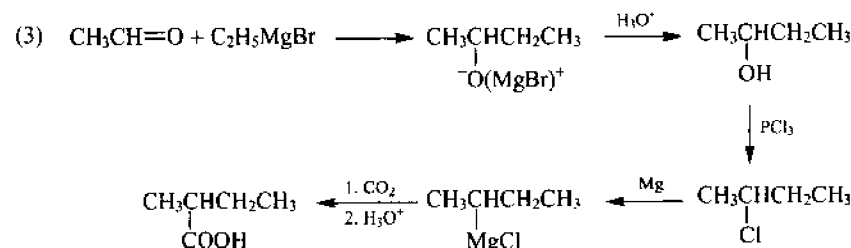
问题 16.61　由乙醇制备 α-甲基丁酸。

解 ☞　$CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$ 中的羧基 COOH 可以通过 Cl 原子引入。先由 Grignard 试剂制得四碳骨架



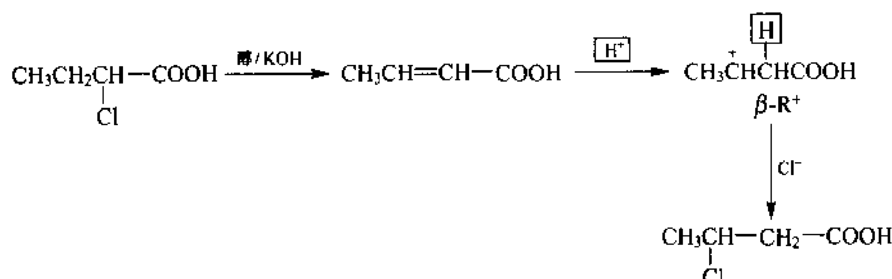






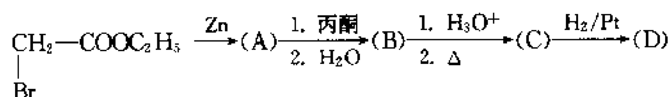
问题 16.62　将 2-氯丁酸转化为 3-氯丁酸。

解 ☞　2-氯丁酸脱氯化氢得到 2-丁烯酸，再和 HCl 加成。H^+ 和 2-丁烯酸加成生成 β-碳正离子，β-碳正离子再和 Cl^- 成键生成 β-氯代酸。

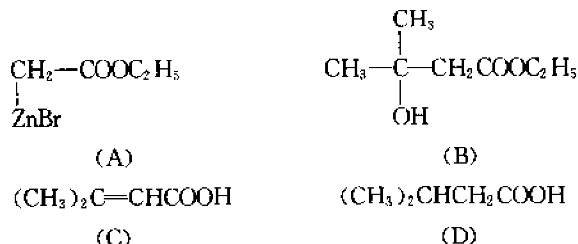


不可能生成 α-碳正离子，因为正电荷将和带有部分正电荷的羧基碳原子相连：

问题 16.63　写出下列化合物(A)～(D)的结构式：



解 ☞　这是一个 Reformatsky 反应(见问题 15.43)。



问题 16.64　利用简便快速的试管测试反应区别己烷、己醇和己酸。

解 ☞　只有己酸可以使 Na_2CO_3 水溶液放出 CO_2。Na 和己醇反应放出 H_2。己烷是惰性的。

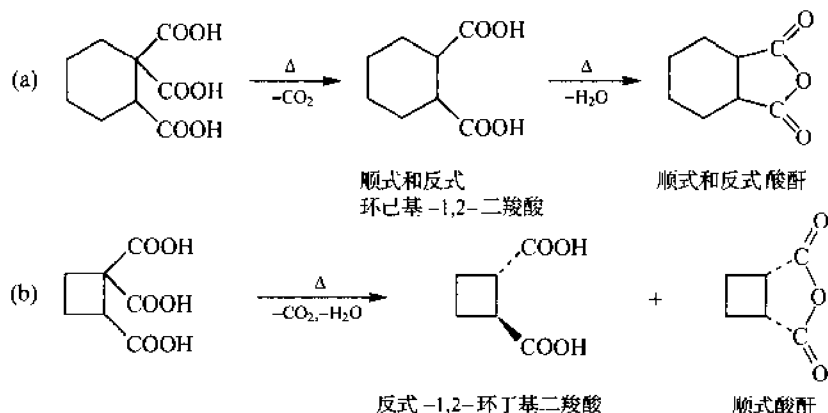
问题 16.65　如果 C_6H_5COOH 和 HCOOH 的酸强度分别为 6.3×10^{-5} 和 1.7×10^{-4}，说明 C_6H_5 的电子效应

对酸性的影响。

解☞ C_6H_5COOH 的酸性较弱表明 C_6H_5 的供电子共振效应超过了其吸电子诱导效应。

问题 16.66 加热(a)1,2,2-环己基三羧酸和(b)1,1,2-环丁基二羧酸将生成什么？

解☞



反式二羧酸不能形成酸酐，因为五元环和四元环的反式结构不能缩合。

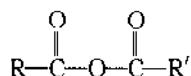
问题 16.67 写出 δ-戊内酯与下列反应物反应所得产物的结构式：(a) $LiAlH_4$，然后和 H_2O；(b) NH_3；(c) CH_3OH 和 H_2SO_4 催化。

解☞ (a) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$；　(b) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2CONH_2$；

(c) $HOCH_2CH_2CH_2CH_2COOCH_3$。

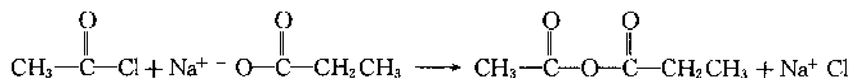
问题 16.68 制备乙酸和丙酸的混合酐。

解☞ 混合酸酐



$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$$

由一种酸的酰氯和另一种酸的盐反应来制备。可用 CH_3COCl 和 CH_3CH_2COONa 或 CH_3COONa 和 CH_3CH_2COCl 反应制备乙酸和丙酸的混合酐。例如：



$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl+Na^{+}\,^{-}O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_3+Na^{+}Cl$$

问题 16.69 利用 $^{14}CH_3CH_2OH$ 合成 $^{14}CH_3CONH_2$。

解☞ $^{14}CH_3CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4} {}^{14}CH_3COOH \xrightarrow{PCl_5} {}^{14}CH_3COCl \xrightarrow{NH_3} {}^{14}CH_3CONH_2$

问题 16.70 利用化学方法区别：(a) CH_3COCl 和 $(CH_3CO)_2O$；(b)硝基苯和苯甲酰胺。

解☞ (a) 和水反应，CH_3COCl 先放出 HCl，它可用加入 $AgNO_3$ 生成 AgCl 白色沉淀来检验。

(b) 酰胺在 NaOH 水溶液中回流可释放出 NH_3，可通过气味和用湿的石蕊试纸或 pH 试纸检验。

问题 16.71 给下列反应所生成的主要有机产物命名：

(a) $C_6H_5COOCH_3 + CH_3CH_2CH_2CH_2MgBr$(过量)，然后加 H_3O^+

(b) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH + C_6H_5COCl$

(c) $HCOOCH_2(CH_2)_4CH_3 + NH_3$

(d) $CH_3CH_2CH_2COCl + CH_3CH_2COONa$

(e) $C_6H_5COBr + 2C_6H_5MgBr$，然后加 H_3O^+

解☞ (a) $C_6H_5C(OH)(CH_2CH_2CH_2CH_3)_2$

5-苯基-5-壬醇

(b) $C_6H_5COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$

苯甲酸异戊酯

(c) $HCONH_2 + HO(CH_2)_5CH_3$

甲酰胺　　1-己醇

丁酸丙酸酐

(e) $(C_6H_5)_3COH$

三苯基甲醇

问题 16.72 给下列反应所生成的主要有机化合物命名，并写出其结构式：(a) $CH_2=CHCH_2I$ 和 NaCN 一起加热；(b)$CH_3CH_2CONH_2$ 和 P_4O_{10} 一起加热；(c)p-碘苄基溴和 CH_3COOAg 反应；(d)苯甲酰胺的硝化。

解 ☞ (a) 烯丙基腈或 3-丁烯腈，$CH_2=CH—CH_2CN$；

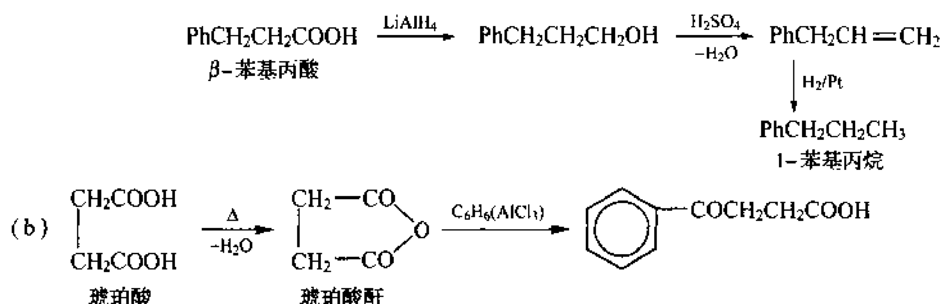
(b) 丙腈或乙基腈，CH_3CH_2CN(分子内脱水产物)

(c) p-碘苄基乙酸酯，p-$IC_6H_4CH_2OCOCH_3$

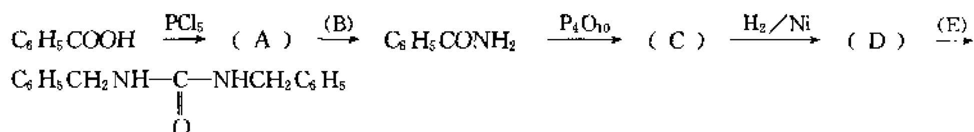
(d) m-硝基苯甲酰胺，m-$NO_2C_6H_4CONH_2$(羧酸衍生物在亲电取代反应中为间位定位基)。

问题 16.73 写出下列制备过程的反应步骤：(a)由β-苯基丙酸制备 1-苯基丙烷；(b)由苯和琥珀酸制备β-苯甲酰基丙酸。

解 ☞ (a)净变化即 COOH ⟶ CH_3，发生了还原。



问题 16.74 按顺序确定物质(A)到(E)。



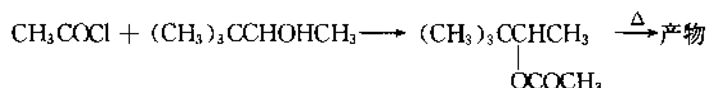
解 ☞ (A)C_6H_5COCl；(B)NH_3；(C)C_6H_5CN；(D)$C_6H_5CH_2NH_2$；(E)$COCl_2$。

问题 16.75 给出苯甲酰胺和下列试剂反应所得到的产物：(a) $LiAlH_4$，然后 H_3O^+；(b) P_4O_{10}；(c)热的 NaOH 水溶液；(d)热的 HCl 溶液。

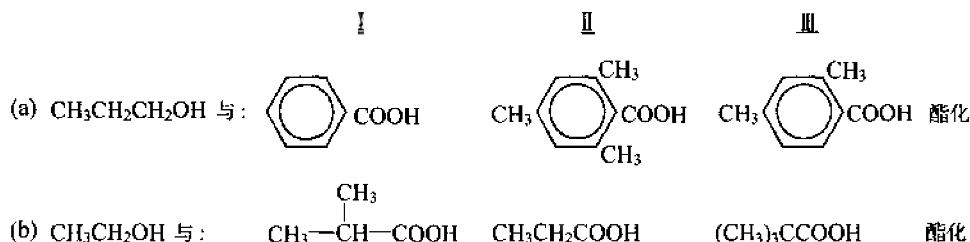
解 ☞ (a) $PhCH_2NH_2$；(b)PhCN，苯基腈；(c)$PhCOONa+NH_3$；(d)$PhCOOH+NH_4Cl$。

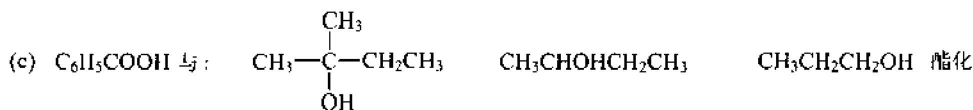
问题 16.76 提出一条由$(CH_3)_3CCHOHCH_3$ 制备$(CH_3)_3CCH=CH_2$ 的合成路线。

解 ☞ 醇直接脱水，中间体 R^+将发生重排，主要产物为$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$。为避免重排，热解这个醇的乙酸酯，可得到期望产物。



问题 16.77 用数字 1～3 表示酸催化酯化反应的难易程度，其中 1 表示最不容易，3 表示最容易。



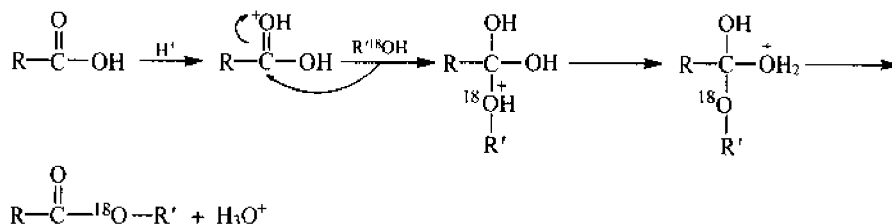


解 立体效应是影响反应相对活性的主要因素。

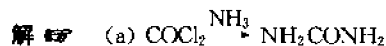
	I	II	III
(a)	3	1	2
(b)	2	3	1
(c)	1	2	3

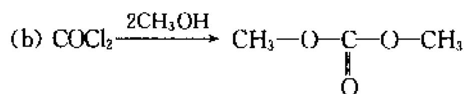
问题 16.78 醇和羧酸反应时，$R^{18}OH$ 中的 ^{18}O 出现在酯分子中而不是水分子中，提出一种和上述现象一致的反应机理。

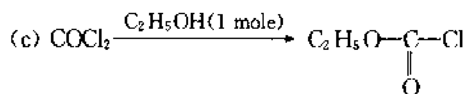
解 ROH 分子中的 O 原子必须和 COOH 中的 C 原子成键，COOH 中的 OH 转化为 H_2O，酸催化使 C═O 中的 O 原子发生质子化，增加了 ROH 的亲核进攻。

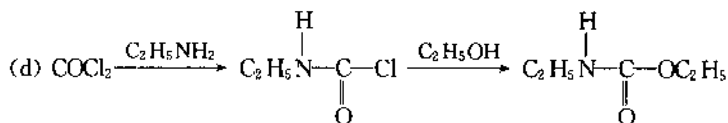


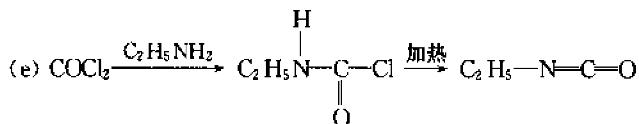
问题 16.79 如何利用光气 Cl—C(═O)—Cl 制备下列化合物：(a)脲；(b)碳酸甲酯；(c)氯甲酸乙酯；(d)*N*-乙基氨基甲酸乙酯(氨基甲酸乙酯)；(e)异氰酸乙酯(C_2H_5—N═C═O)。

解 









问题 16.80 某羧酸(A)的中和当量(NE)为 52，它加热分解生成 CO_2 和羧酸(B)，(B)的 NE 为 60。(A)和(B)分别是什么？

解 羧酸的 NE 就是它的当量质量(分子量除以 COOH 基团数)。由于加热放出 CO_2，所以羧酸(A)中至少有两个 COOH。(A)失去 CO_2 后生成单羧酸(B)。因为 1mol COOH 的质量为 45g，(B)分子中其他部分的重量为 60g－45g＝15g，即一个 CH_3。所以(B)为 CH_3COOH，(A)为丙二酸(HOOC—CH_2—COOH)，它的 NE 为

$$\frac{104g}{2eq}=52g/eq$$

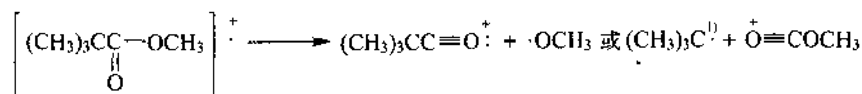
问题 16.81 $C_6H_{12}O_2$ 为非环状化合物，在 1740，1250 和 1060cm^{-1} 处有强的 IR 吸收带，而且在2950 cm^{-1} 以上频率无吸收带，NMR 图谱给出两个信号 $\delta=3.4ppm(1H)$ 和 $\delta=1.0ppm(3H)$，试确定该化合物的结构。

解 具有一个不饱和度表明存在羰基，1740 cm^{-1} 处的 IR 吸收带证实了这一推断。在

2950 cm^{-1}以上无吸收带，表明无 OH 存在。因此该化合物不是醇或羧酸。1260 cm^{-1}和 1060 cm^{-1}处的 IR 吸收带(C—O 伸缩振动)表明该化合物可能为酯。NMR 图谱中给出两个信号，意味着存在两种 H。积分比为 1∶3，意味着 H 的比例为 3∶9。$\delta=3.4$ppm 处的信号对应 CH_3—O基团。$\delta=1.0$ppm 处的 9 个等价质子，表明存在 3 个 CH_3，而这 3 个 CH_3 不和吸电子基团相连。*t*-丁基正好符合这些要求，故该化合物为$(CH_3)_3CCOOCH_3$，三甲基乙酸甲酯(新戊酸甲酯)。

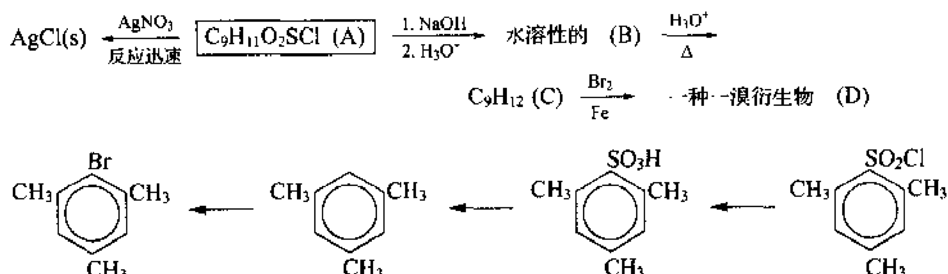
问题 16.82　预测问题 16.81 中化合物质谱的基峰(最显著的吸收峰)。

解 ☞　酯的母体离子和其他羧酸衍生物及羧酸的母体离子很相似，它们都裂解生成酰基阳离子：



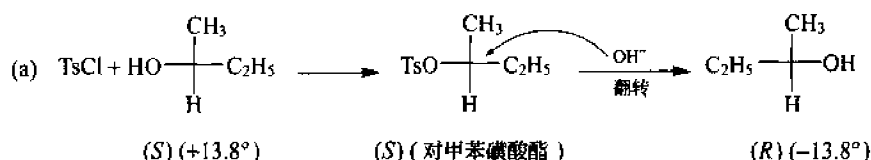
基峰为 $m/e=85$ 或 59

问题 16.83　确定下述反应中的化合物 $C_9H_{11}O_2SCl$(A)及化合物(B)、(C)和(D)的结构：



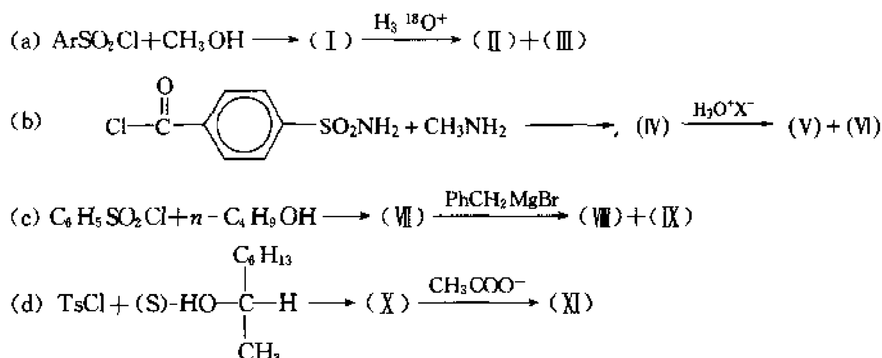
问题 16.84　(a) (*S*)-*sec*-C_4H_9OH 的旋光度为+13.8°，它和对甲苯磺酰氯(见问题 16.55)反应，产物进行皂化；(b)这种醇的另一个样品和苯甲酰氯反应，所得产物再进行碱性水解。指出每一个反应中 *sec*-C_4H_9OH 的旋光度是多少？

解 ☞



(b)+13.8°。和苯甲酰氯反应，醇中手性 C 原子的构型不发生变化。PhCOOR 发生水解时，羰基被进攻，所以醇的构型仍保持不变。

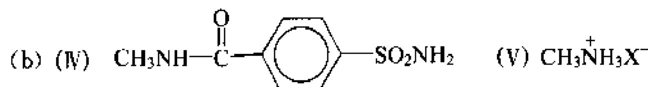
问题 16.85　写出有机化合物(Ⅰ)到(Ⅺ)的结构式，并标出(Ⅰ)到(Ⅺ)的立体化学结构(Ts 代表对甲苯磺酰基)。

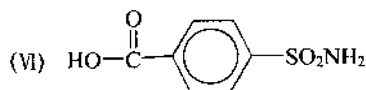


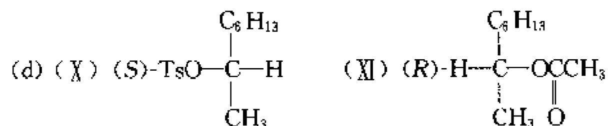
解 ☞　(a) (Ⅰ) $ArSO_2OCH_3$　　(Ⅱ) $ArSO_3H$　　(Ⅲ) $CH_3{}^{18}OH$

---

1) 原书此处误为 $CH_3C·$，译者注。

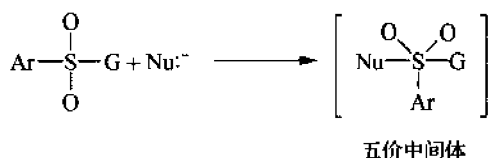






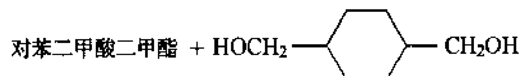
问题 16.86　为什么磺酸衍生物的亲核取代反应活性小于相应的酰基衍生物？

解 ☞　Nu:⁻进攻三角形的酰基 C 原子生成稳定的，不拥挤的四面体中间体（和过渡态），C 原子具有八隅体价电子结构，砜基 S 原子已经是四面体结构，Nu:⁻进攻 S 原子则生成不太稳定的更拥挤的中间体（和过渡态），硫原子为五价，具有 10 个价电子。如下所示：



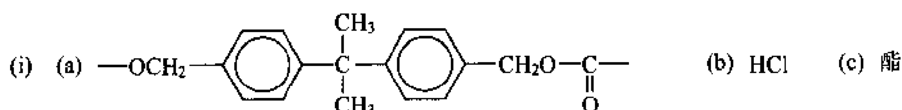
五价中间体

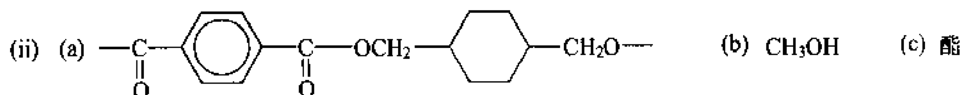
问题 16.87　(a) 写出由下列两种指定单体缩合得到的缩聚物的链节结构：(i)坚韧透明的聚碳酸酯（热塑性聚碳酸酯）：光气 $Cl_2C{=}O$ + $(HOC_6H_4)_2C(CH_3)_2$；(ii) Kodel 反应，

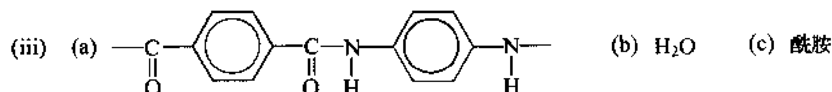


所得产物为高强度纤维；(iii) Aramid 反应，(对苯二甲酸) + p-$H_2NC_6H_4NH_2$，所得产物可用作轮胎用帘子布。(b)聚合物链增长过程中，消除的小分子是什么？(c)连接聚合物链节的官能团是什么？

解 ☞







问题 16.88　苯甲酸和肉桂酸 $C_6H_5CH{=}CHCOOH$ 哪个的紫外 UV 最大吸收波长 λ_{max} 更大？为什么？

解 ☞　肉桂酸，因为肉桂酸具有更大的 π 键体系。

问题 16.89　如何利用 (a) IR；(b) NMR；(c)CMR 等图谱区分丙醛和丙酸？

解 ☞　(a) 丙醛在 2720cm⁻¹处存在中等的尖锐的醛基 H 伸缩振动吸收峰。丙酸在 2500～3300cm⁻¹区域内有很宽的 O—H 吸收峰。它们的羰基吸收峰处于相同区域，大约在 1700cm⁻¹。(b) 丙醛 δ=9.7ppm 附近有一个三重峰（醛基 H），在 δ=0.9ppm附近有一个三重峰（CH_3）及在 δ=2.5ppm 附近有一个多重峰（CH_2）。丙酸在 δ=10～13ppm 区域存在单峰（羧基 H），在 δ—

0. 9ppm 附近有一个三重峰(CH_3)和 $\delta=2.5$ppm 附近有一个四重锋(CH_2)。

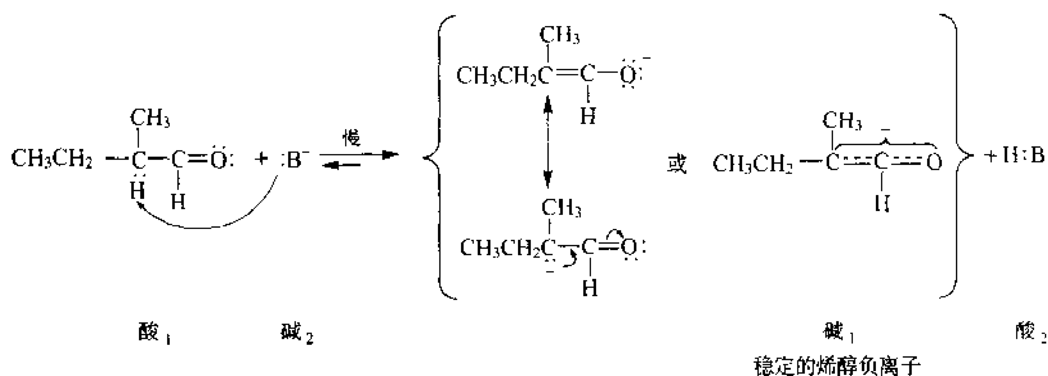
(c) 羰基碳原子是 sp^2 杂化，它和电负性的氧原子相连，因此所受屏蔽较小，和其他碳原子相比它处于更低场：羰基化合物(丙醛)在 190～220ppm 之间，而羧酸(丙酸)的羰基碳原子则处于相对高场，即 150～185ppm 之间。

第 17 章　烯醇负离子与烯醇

17.1　羰基 C═O α-H 的酸性;互变异构现象

概述

α-H 参与的三种碱催化反应如图 17-1 所示。由于各反应的速率表达式相同,所以它们的速控步骤也相同:即失去 α-H 原子生成稳定的**烯醇负离子**。从这一负离子的名称我们可以看出,其共振杂化体中 C(**碳负离子**)和 O(**烯醇化物**)上都带有负电荷。



由于电荷离域使得负离子稳定化,所以羰基化合物 α-H 原子的酸性大于烷烃分子中的 H 原子。

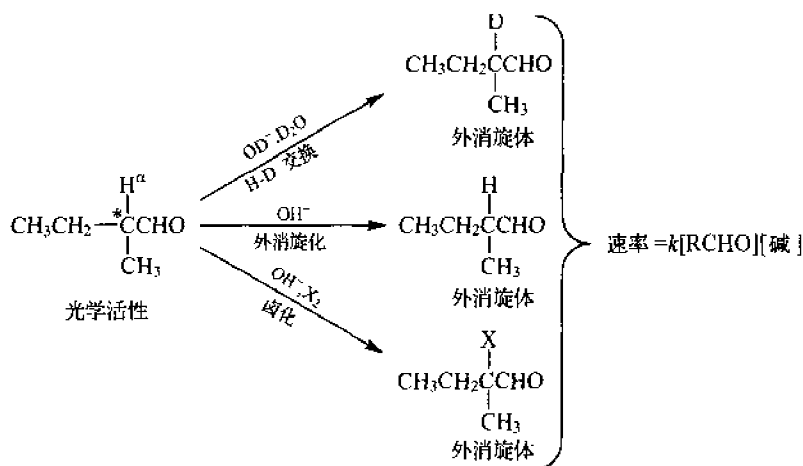
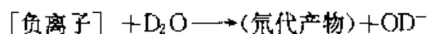


图 17-1

问题 17.1　烯醇负离子是如何反应生成图 17-1 中所示的三种产物?

解　• H-D 交换　负离子从 D_2O 中夺取一个 D,使催化剂 OD^- 再生。



[负离子]⁻ + D_2O ⟶ (氘代产物) + OD^-

• 外消旋化　具有手性的醛分子生成烯醇负离子后,带有负电荷的 C 原子不再具备手性,因为大 π 键要求参与共轭的负离子趋于平面化。

烯醇负离子再得到 H(或 D)时,H(或 D)原子可从平面上部进攻,生成一种对映异构体;也可从平面底部进攻生成另一种对映异构体,这两种进攻概率相等,因此生成的对映异构体的量也相等,故产物为外消旋体。

• 卤化

[负离子]⁻ + X_2 ⟶ (卤代产物) + X⁻

以上三个反应都是快速反应,因此,速率表达式中不包括它们。

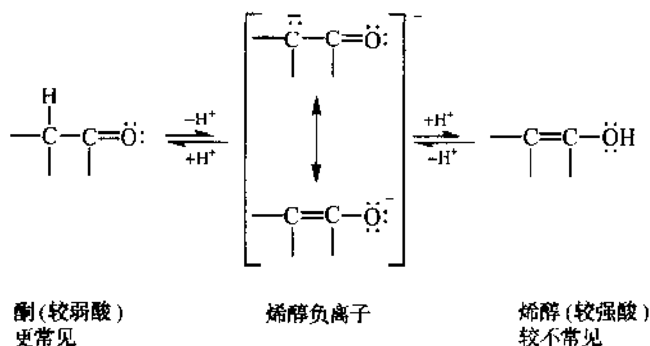
除 C═O 外的其他官能团也能增强 H 原子的酸性。我们可以回忆 1,3-二噻烷[见问题 15.13 前课文]和表 17-1。表 17-1 也给出了 C 负离子中负电荷稳定的原因。

表 17-1

	其他稳定的碳负离子	稳定化的原因
(a)	$^{-}:CH_2-\overset{+}{N}(=\ddot{O}:)-\ddot{O}:^{-} \longleftrightarrow CH_2=\overset{+}{N}(-\ddot{O}:^{-})-\ddot{O}:^{-}$	p-$p\pi$ 键
(b)	$^{-}:CH_2-C\equiv N: \longleftrightarrow CH_2=C=\ddot{N}:^{-}$	p-$p\pi$ 键
(c)	$:\overset{-}{C}Cl_3$ 或 $[Cl_2C{=}Cl]^{-}$	p-$d\pi$ 键
(d)	$CH_3C\equiv C:^{-}$	sp 杂化
(e)	$C_5H_5^{-}$（环戊二烯负离子）或 $C_5H_5^{-}$（芳香环表示）	芳香性
(f)	$Ph-\overset{H}{\underset{..}{C}}-Ph \longleftrightarrow$ $\overset{H}{C}$(=环己二烯负离子)$-Ph \longleftrightarrow Ph-\overset{H}{C}$=(环己二烯负离子)	p-$p\pi$ 键
(g)	$H_2\overset{-}{C}-C_6H_3(NO_2)-NO_2 \longleftrightarrow H_2C=C_6H_3(NO_2)=\overset{+}{N}(O)O^{-} \longleftrightarrow H_2C=C_6H_3(=\overset{+}{N}(O^{-})O^{-})-NO_2$	p-$p\pi$ 键
(h)	$RS-\overset{-}{C}H-SR \longleftrightarrow (RS{=}C{=}SR)^{-}$	p-$d\pi$ 键
(i)	$Me_2\overset{+}{S}-\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow Me_2S=CH_2$	静电荷吸引和 p-$d\pi$ 键
(j)	$Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2 \longleftrightarrow Ph_3P=CH_2$	静电荷吸引和 p-$d\pi$ 键

互变异构

H^+ 可重新回到 C^- 上，生成更稳定的羰基化合物(酮式结构)，或者回到 O 上，生成不太稳定的烯醇。



酮(较弱酸)　更常见　　烯醇负离子　　烯醇(较强酸)　较不常见

除少数特例外，反应中只能分离得到酮式结构，而得不到烯醇结构(见 8.2 节，第 4 项)。

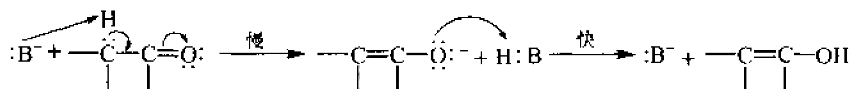
结构异构体之间存在快速平衡时，它们称为**互变异构体**，平衡反应称为互变异构。以上是酮-烯醇的互变异构。

问题 17.2 为什么酮式结构比烯醇式结构更稳定(稳定化能为 46～59kJ/mol)?

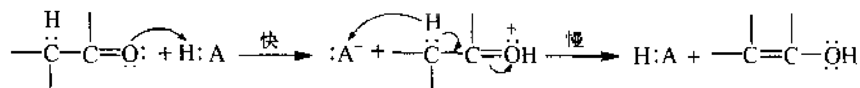
解 羰基的共振能(—C=Ö: ⟷ C⁺—Ö:⁻)大于烯醇的共振能(—C=C—Ö—H ⟷ —C⁻—C=O⁺—H)。另外,烯醇的酸性比酮的酸性强。当这两种互变异构体达到平衡时,以弱酸性的酮式结构为主。

问题 17.3 比较(a)碱催化和(b)酸催化酮-烯醇互变异构现象的反应机理。

解 (a)碱催化

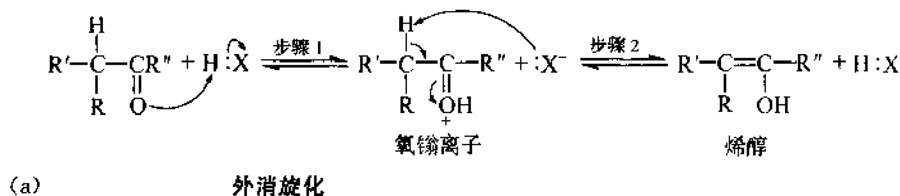


(b)酸催化

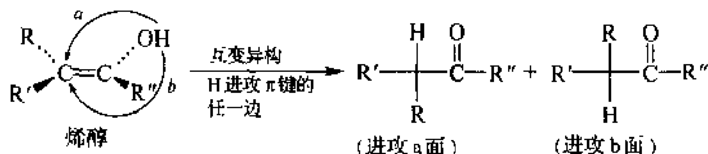


问题 17.4 羰基化合物的外消旋化、D-交换和溴化也可以在酸催化条件下进行。(a) 提出以烯醇为中间体的合理的反应机理;(b) 根据你提出的机理推断,这三种反应的速率表达式是否相同?(c) 为什么烯醇不能像烯烃一样和 X_2 发生加成?

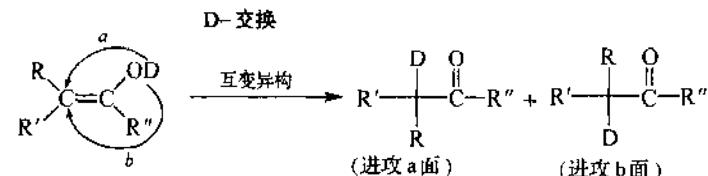
解 我们可得到:



(a) 外消旋化

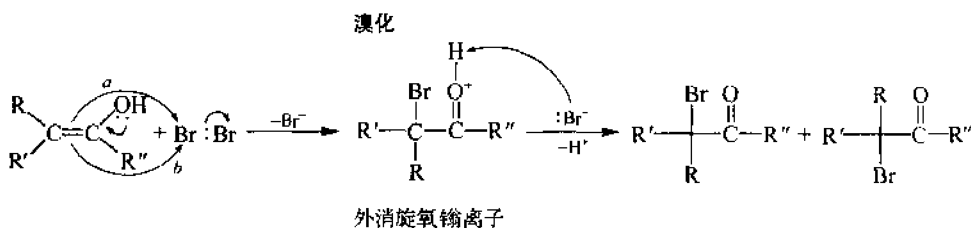


D-交换



进攻 C 原子的 D 原子更多的来自溶剂 D_2O,少数来自 OD 基团。

溴化



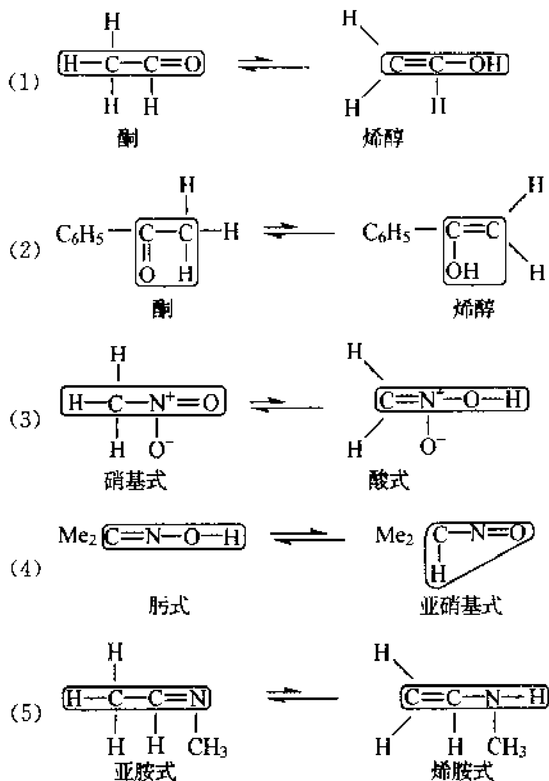
外消旋氧鎓离子

(b) 因为烯醇的生成是速控步骤,所以这三种反应的速率表达式相同。速率=k[羰基化合物][H^-]

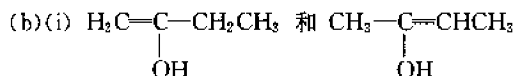
(c) X_2 和 C=C 反应生成的中间体为卤代阳离子,其中的 C 原子上缺电子,使得 C 原子可以和 Br^- 反应。而由烯醇得到的酰基正离子中间体,正电荷(+)集中在 O 上而不是 C 上,所以不能形成第二个 C—X 键。酰基正离子是羰基化合物(很弱的碱)的共轭酸(很强的酸),它失去 H^+ 生成产物酮。

问题 17.5　(a)写出下列化合物的互变异构体，并标明哪种更稳定：(1) CH_3CHO，(2) $C_6H_5COCH_3$，(3) CH_3NO_2，(4) $Me_2C{=}NOH$，(5) $CH_3CH{=}NCH_3$。(b)写出和(i)2-丁酮及(ii)1-苯基-2-丁酮相对应的两种烯醇的结构，并指出哪种更稳定。

解 ☞　(a) 发生互变异构的基团即以下方程式中方框圈定的基团，X═Y—Z—H(X 和 Y 之间也可能存在三键)。

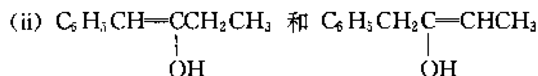


(b)(i)



后者更稳定，因为双键上的取代基更多。

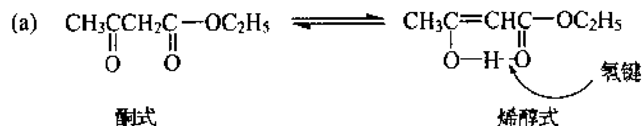
(ii)



前者更稳定，因为 C═C 双键和苯环发生共轭。

问题 17.6　(a)写出乙酰乙酸乙酯的酮式和烯醇式互变异构体的结构式；(b)为什么这种烯醇结构比酮更稳定？(c)如何用化学方法检验这种烯醇？

解 ☞

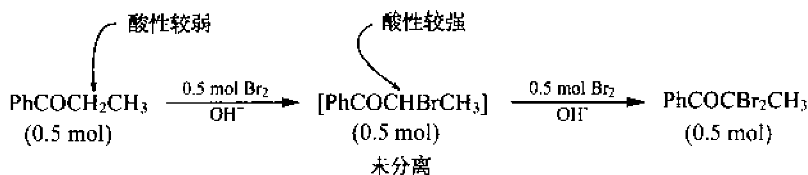


(b) 烯醇中存在稳定的共轭结构 C═C—C═O，另外，分子内氢键(螯合作用)增加了烯醇的稳定性。

(c) 烯醇可使 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色。

问题 17.7　1mol Br_2 和 1mol $PhCOCH_2CH_3$ 在碱溶液中反应，得到 0.5mol $PhCOCBr_2CH_3$ 和 0.5mol 未反应的 $PhCOCH_2CH_3$，试解释之。

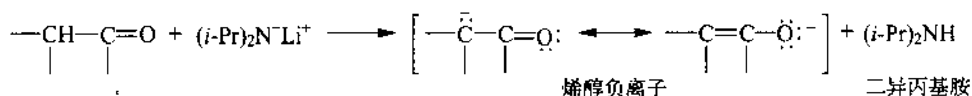
解 ☞　$PhCOCH_2CH_3$ 被一个 Br 取代后生成 $PhCOCHBrCH_3$。由于 Br 的吸电子作用，增强了剩余的 α-H 原子的酸性，它的反应速率比未取代之前更快。



17.2　简单烯醇负离子的烷基化反应

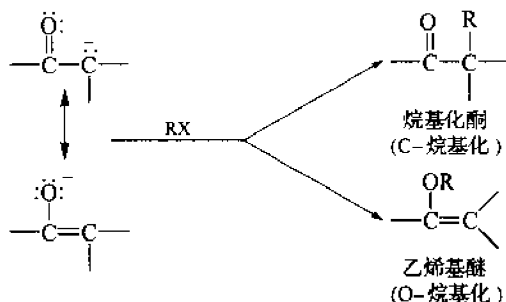
概述

烯醇负离子是亲核试剂，它可和卤代烷（或磺酸酯）发生典型的 S_N2 反应，制备烯醇负离子的最好方法是用二异丙基氨基锂（LDA）$(i\text{-Pr})_2N^-Li^+$，四氢呋喃为介质。LDA 的碱性非常强，它可以将所有底物转化为负离子。另外，它的立体位阻很大，不和 RX 反应。



酮、酯和腈都可以和 LDA 发生反应。醛也可以和 LDA 反应，但反应路线不同。见表 17-1(b)所示 C≡N 的 α-C 原子上负电荷的稳定化。

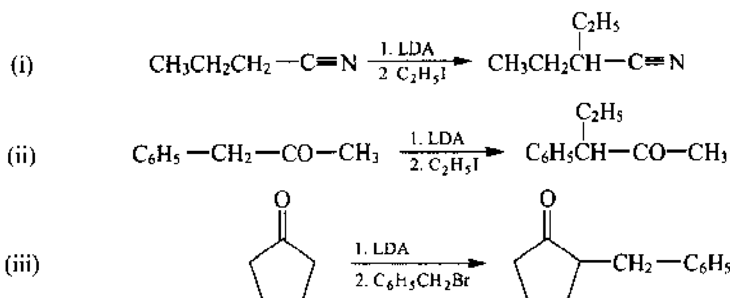
因为烯醇负离子是两可离子，具有两个亲核中心，它们可以在 C 原子或 O 原子上发生烷基化。



O-烷基化的发生降低了通常期望的 C-烷基化产物的得率。在合成上应用这一反应还存在其他缺点：(1)如果 α-C 原子上的 H 原子多于一个，则可能生成二烷基化和三烷基化产物的混合物。(2)酮分子中带有 H 原子的 α-C 原子不止一个，因此将生成不同烷基化产物的混合物。

问题 17.8　(a)利用烯醇负离子烷基化合成：(i)2-乙基丁腈；(ii)3-苯基-2-戊酮；(iii)2-苄基环戊酮；(b)为什么(ii)中的不对称酮可以高收率得到烷基化产物？

解 ☞　(a)

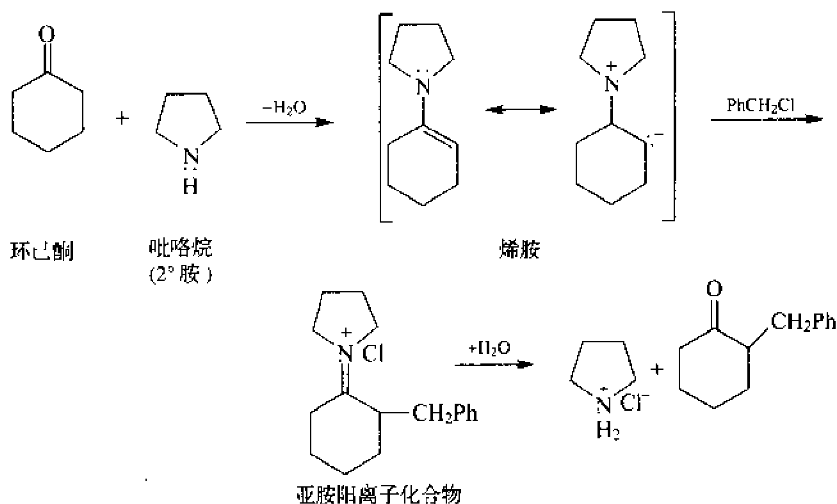


(b)因为苄位 C 原子形成碳负离子 $Ph\ddot{C}HCOCH_3$，负电荷可离域到苯环上而更加稳定。

烯胺烷基化

这一反应是由 Gilbert Stork 设计的，只发生一烷基化。酮的烯胺 $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-\overset{|}{\ddot{N}}-$ [见问

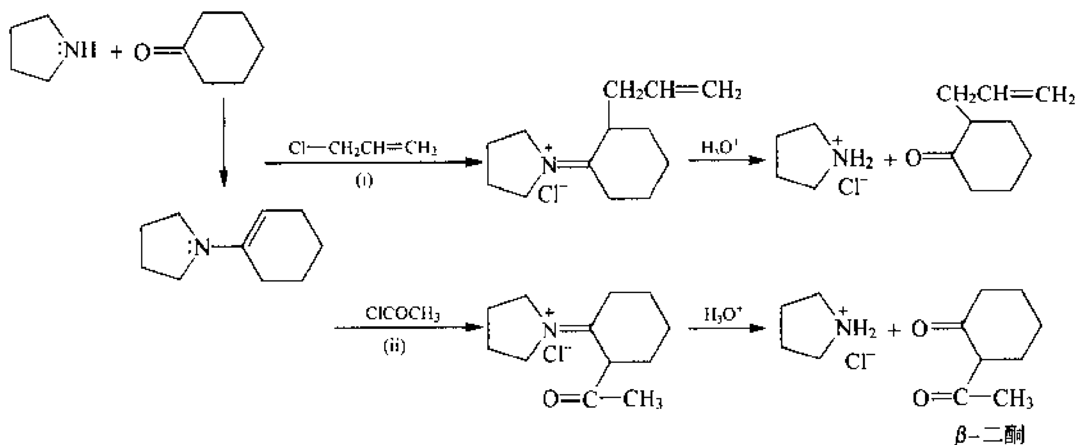
题 17.5(a)(5)]和活泼的卤代烷，例如苄卤、烯丙基卤等反应时，酮的 α－C 原子发生一烷基化，而且得率很高。烯胺由酮和 2°胺 R_2NH 反应而制得。

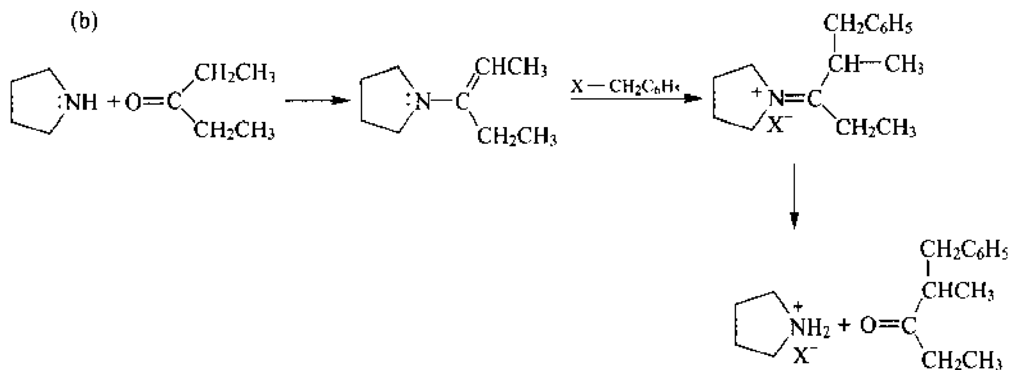


烯胺和酰氯反应，也可使 α－C 原子酰基化。

问题 17.9　利用烯胺完成下列转化：(a)由环己酮转变为(i)2－烯丙基环己酮和(ii)2－乙酰基环己酮；(b)由 3－戊酮转变为 2－甲基－1－苯基－3－戊酮。

解 ☞　(a) 用吡咯烷将环己酮转变为烯胺，对于(i)用 $CH_2=CHCH_2Cl$ 进行烷基化；(ii)用 CH_3COCl 进行酰基化。





17.3　稳定烯醇负离子的烷基化反应

和两个羰基 C＝O：O＝C—CH—C＝O 相连的 C 原子上的 H 原子的酸性大大增强。这种 β－二羰基化合物的 α－C 原子上的负电荷可以离域到两个 C＝O 上：

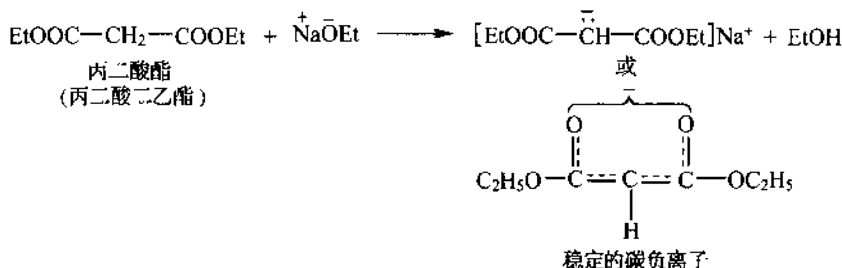
问题 17.10 比较下列化合物的酸性强弱：2,4-戊二酮 $CH_3COCH_2COCH_3$（Ⅰ），乙酰乙酸乙酯 $CH_3CH_3COCH_2COOC_2H_5$（Ⅱ）和丙二酸二乙酯 $C_2H_5OOCCH_2COOC_2H_5$（Ⅲ）。并解释之。

解 ☞ Ⅰ＞Ⅱ＞Ⅲ。三种化合物生成的碳负离子都可以通过共轭而稳定。然而，COOEt 基团中羰基 C 原子和供电子 O 原子相连，使共轭稳定化作用减弱。化合物Ⅲ中有两个 COOEt 基团，Ⅱ中有一个 COOEt 基团，而Ⅰ中只有酮羰基。

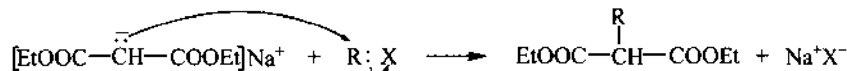
化合物Ⅲ和Ⅱ分别是用途广泛的合成羧酸和酮的底物。

R 取代乙酸 RCH_2COOH 或 R(R′)CHCOOH(R′也可以和 R 相同)的丙二酸酯合成

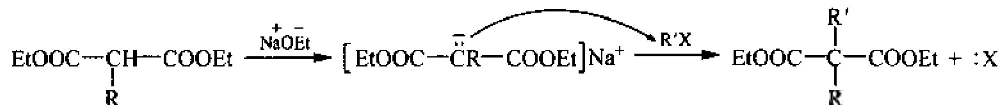
第 1 步 和强碱(常用 EtONa 的 EtOH 溶液)反应生成碳负离子：



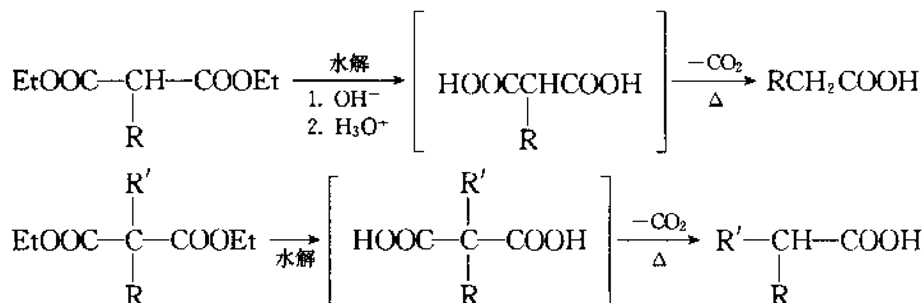
第 2 步 碳负离子和位阻较小的 RX 或 ROTs 发生 S_N2 烷基化反应：



制备二烷基乙酸，可采用类似的方法用不同的 R′基团取代 α-C 原子上的另一个 H 原子：



第 3 步 取代丙二酸酯水解生成丙二酸，后者脱羧(失去 CO_2)得到取代乙酸：



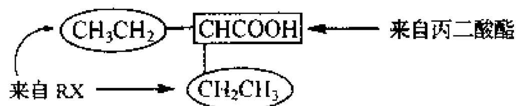
对于一般羧酸，其分子中各部分构成如下：

这里 H* 取代了 COOEt。

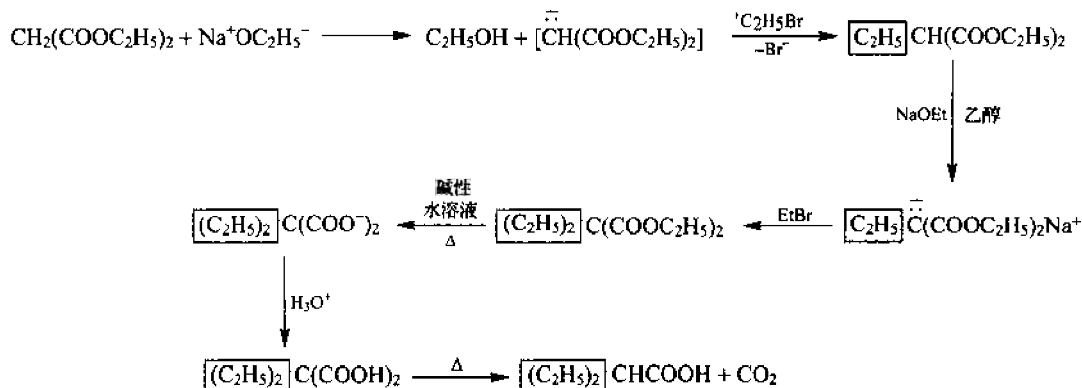
问题 17.11 利用丙二酸酯制备：(a)2-乙基丁酸；(b)3-甲基丁酸；(c)2-甲基丁酸；(d)三甲基乙酸。

解 ☞ 和 α-C 原子相连的烷基通过卤代烷而引入。

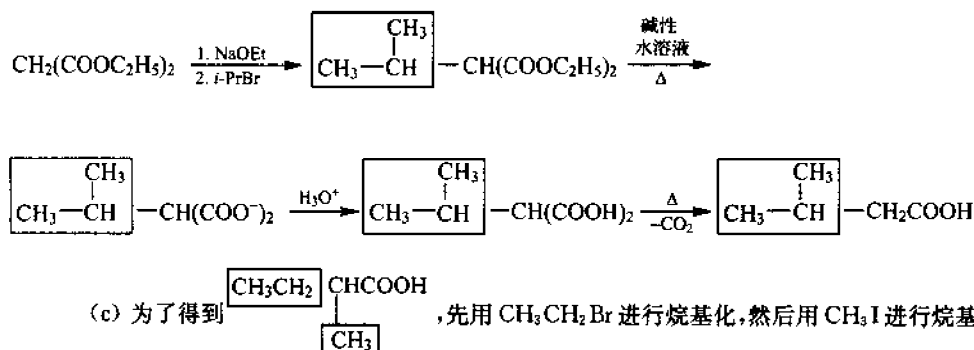
(a)2-乙基丁酸中：



这里圈内的 R 都代表 CH_2CH_3。因此用 CH_3CH_2Br 为进攻试剂，使每个 α－H 都被乙基取代（R＝R′＝Et）。

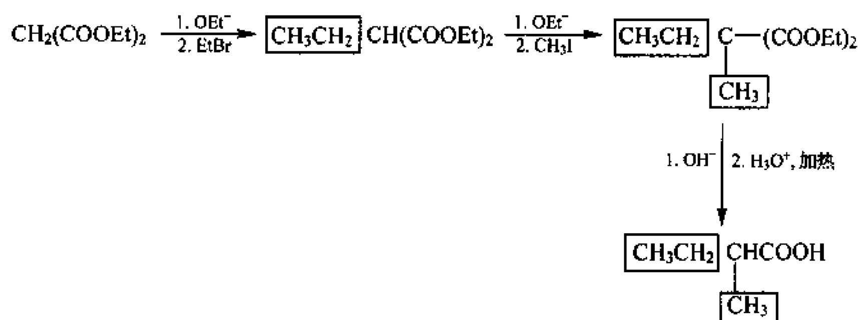


（b）只用 $(CH_3)_2CH—Br$ 进行单烷基化即可（见下面产物）。



（c）为了得到 $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$，先用 CH_3CH_2Br 进行烷基化，然后用 CH_3I 进行烷基化。

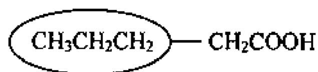
大的取代基 R 先引入以减小第二步烷基化的立体位阻。



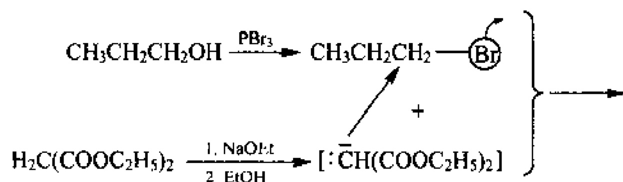
（d）三烷基乙酸不能用丙二酸酯来制备。由丙二酸酯制备的羧酸必须含有至少一个 α－H，它代替失去的 COOH。

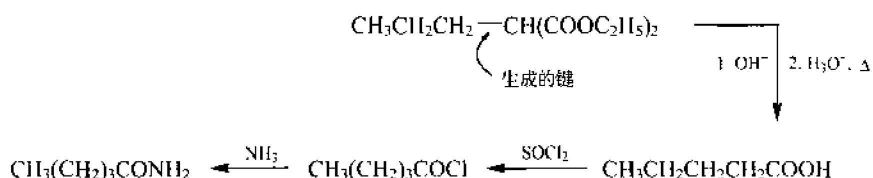
问题 17.12　利用 $CH_3CH_2CH_2OH$ 和 $CH_2(COOC_2H_5)_2$ 合成戊酰胺。不能使用其他有机试剂。

解　因为戊酸为 *n*-丙基乙酸，



可用 $CH_3CH_2CH_2Br$ 烷基化丙二酸酯。

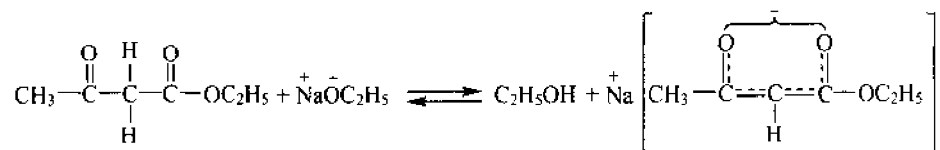




乙酰乙酸乙酯(AAE)合成

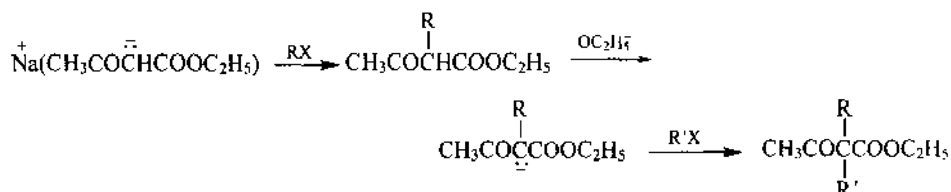
1. 碳负离子的生成

乙酰乙酸乙酯具有酸性($pK_a=10.2$),可生成共振稳定的碳负离子,其负电荷可离域到一个C原子和两个O原子上。



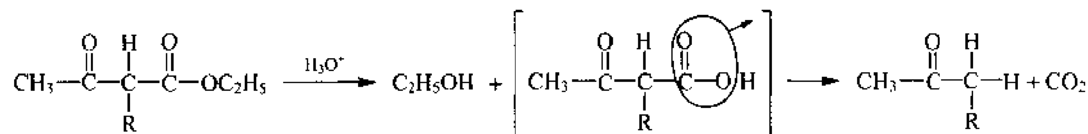
2. 烷基化

和丙二酸酯相同(问题17.11),乙酰乙酸乙酯中可引入一个或者两个R基团。

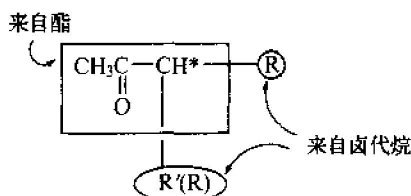


3. 水解和脱羧

在稀酸或碱催化下水解$COOC_2H_5$基团生成乙酰乙酸,它脱羧得到甲基酮。



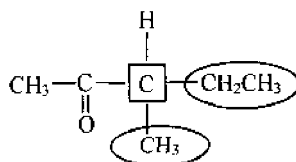
这一系列步骤可用来合成甲基酮。对于一般的甲基酮,其分子中各部分构成如下:

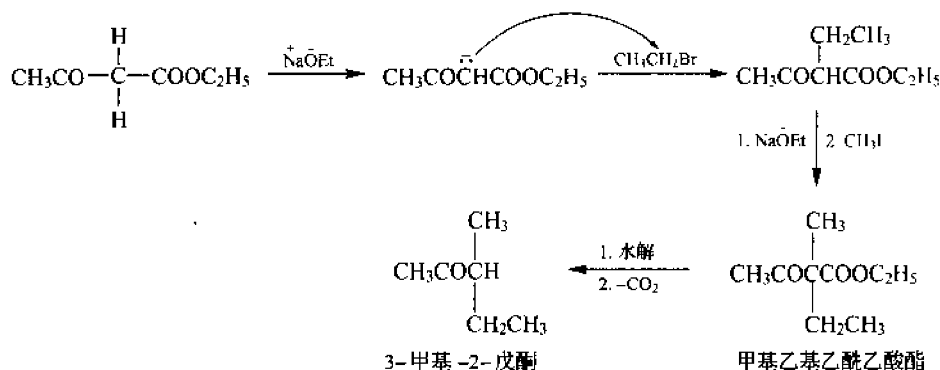


H* 替代 COOEt。

问题 17.13 由乙酰乙酸乙酯制备3-甲基-2-戊酮。

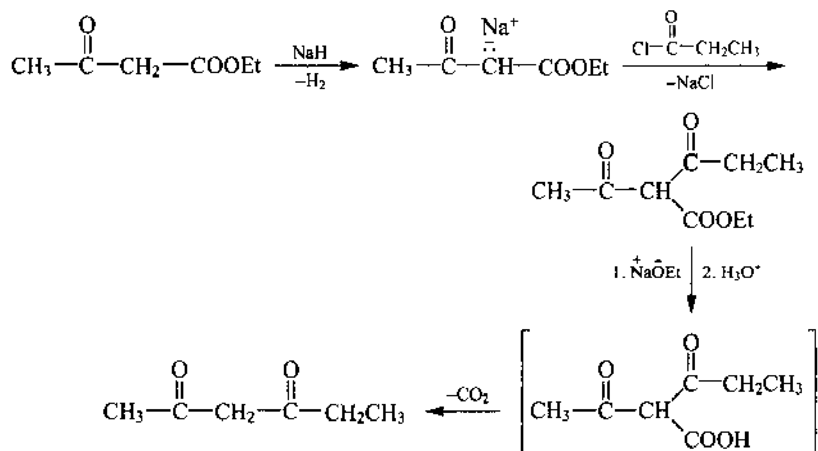
解 在产物中与C原子相连的$-CH_3$和$-CH_2CH_3$,可通过乙酰乙酸乙酯的负离子与适当的卤代烷发生烷基化而引入。在这里即先用$BrCH_2CH_3$,再用CH_3I。



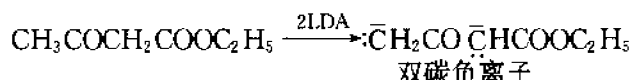


问题 17.14　利用 AAE(乙酰乙酸乙酯)合成制备 β-二酮,2,4-己二酮 $CH_3COCH_2COCH_2CH_3$。

解 ☞　和 AAE 的 α-C 原子相连的基团是 $COCH_2CH_3$,这个酰基可用 CH_3CH_2COCl 引入。由于酰卤和乙醇发生反应,改用非质子溶剂。碳负离子由 AAE 和碱:H^-(NaH)作用而制得。



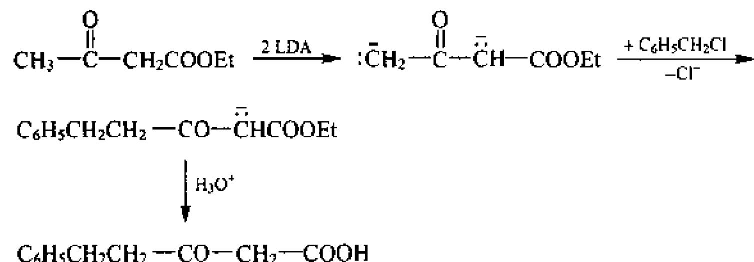
乙酰乙酸乙酯在 2mol 很强的碱作用下,可转化为双碳负离子:



当它和 1mol 1° RX 反应时,碱性更强的端基碳负离子而不是碱性较弱的中间碳负离子发生烷基化。未反应的烯醇负离子可以发生质子化。

问题 17.15　由乙酰乙酸乙酯设计合成 $C_6H_5CH_3CH_2COCH_2COOH$。

解 ☞　因为乙酰乙酸乙酯的末端甲基发生了烷基化,所以用 $C_6H_5CH_2Cl$ 和乙酰乙酸乙酯的双碳负离子反应即可得到目标化合物。



17.4　共轭羰基化合物的亲核加成:Michael 3,4-加成

α,β-不饱和羰基化合物和亲核试剂加成发生在 β-C 原子,使得 α-C 原子上带有负电荷。这个中间体是一个稳定的烯醇负离子。这种 **Michael 3,4**-加成与羰基加成(1,2-加成,15.4 节)相互竞争。

$$C_6H_5\overset{\beta}{C}H=\overset{\alpha}{C}H\underset{\|}{C}C_6H_5 (O) \xrightarrow{CN^-} \left[C_6H_5\underset{CN}{C}H-CH=\underset{O^-}{C}C_6H_5 \longleftrightarrow C_6H_5\underset{CN}{C}H-\bar{C}H-\underset{O}{\overset{}{C}}C_6H_5 \right]$$

$$\xrightarrow{HCN} C_6H_5\underset{CN}{C}H-CH_2-\underset{O}{C}-C_6H_5 + CN^-$$

Michael加成产物

$$C_6H_5CH=CH-\underset{O}{C}-C_6H_5 + \begin{cases} PhMgBr \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ 醚} C_6H_5\overset{Ph}{C}HCH_2\underset{O}{C}C_6H_5\ (主产物) + C_6H_5-CH=CH-\overset{Ph}{\underset{OH}{C}}C_6H_5\ (微量) \\ PhLi \xrightarrow[2.\ H_2O]{1.\ 醚} C_6H_5\overset{Ph}{C}HCH_2\underset{O}{C}C_6H_5\ (少量) + C_6H_5-CH=CH-\overset{Ph}{\underset{OH}{C}}C_6H_5\ (主产物) \end{cases}$$

PhMgBr：更多的共价键成分；PhLi：更多的离子键成分

少量：3,4-加成产物；主产物：1,2-加成产物

稳定的烯醇负离子也可以作为亲核试剂。

问题 17.16　(a)写出丙二酸酯碳负离子和甲基乙烯基酮发生亲核加成的反应过程及产物酮的结构；(b)如何将这一产物转化为 δ-酮酸。

解 ☞

(a)
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH=CH_2 + :\bar{C}H(COOR)_2 \longrightarrow CH_3-\overset{^-O}{C}=CHCH_2-CH(COOR)_2$$

$$\xrightarrow{HOEt} \left[CH_3-\overset{OH}{C}=CH-CH_2-CH(COOR)_2 \right] (烯醇) \longrightarrow CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2-CH(COOR)_2\ (酮)$$

(b)
$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2-CH(COOR)_2 \xrightarrow[2.\ H_3O^+]{1.\ NaOH} \left[CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2CH_2-CH(COOH)_2 \right] \xrightarrow{-CO_2} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\delta}{C}}}CH_2CH_2CH_2COOH$$

5-氧代己酸

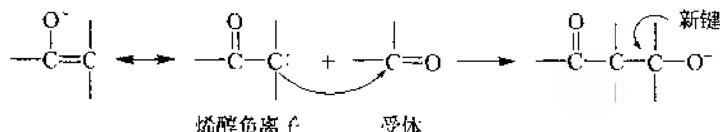
问题 17.17　氰乙基化就是用丙烯腈($CH_2=CHCN$)和碱使羰基化合物中带酸性的 α-H 原子被$-CH_2CH_2CN$取代。以环己酮的氰乙基化为例说明。

解 ☞

环己酮 $\xrightarrow{OH^-}$ 环己酮α-碳负离子 $\xrightarrow{CH_2=CHCN}$ 2-($CH_2\bar{C}HCN$)环己酮 $\xrightarrow{+HOH}$ 2-(CH_2CH_2CN)环己酮 $+ OH^-$

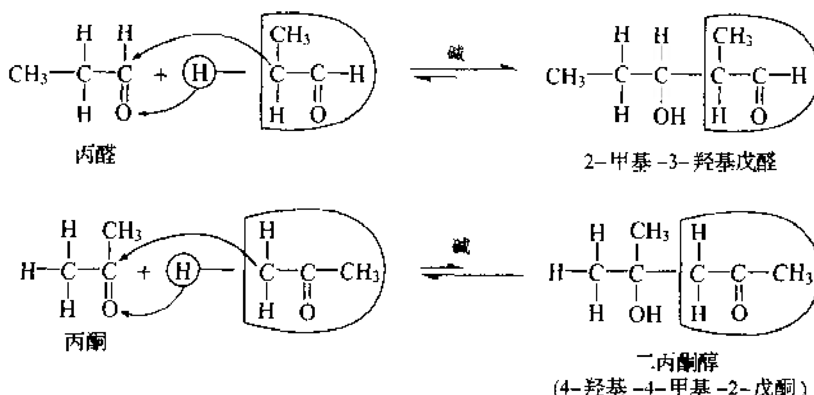
17.5 缩合反应

缩合反应产物分子中含有新生成的 C—C 键。生成新键的最常用方法是稳定的烯醇负离子和醛羰基C—O(受体)发生亲核加成。酮或羧酸衍生物分子中的羰基发生反应的情况很少见。另一种受体是腈分子中的 C≡N。



羟醛缩合

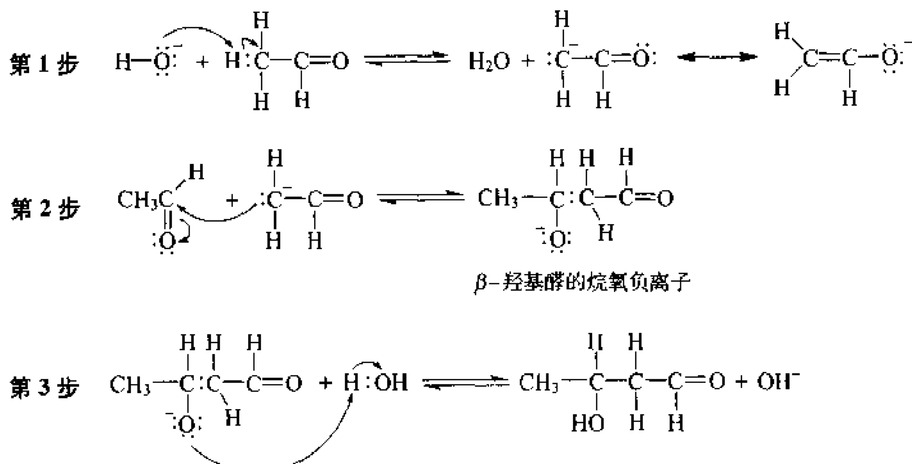
烯醇负离子(通常是醛的负离子)可与其母体化合物分子中的羰基发生亲核加成,这一反应称为**羟醛缩合**。产物为β-羟基羰基化合物。在混合的羟醛缩合反应中,醛或酮的烯醇负离子和另一种醛或酮分子中的羰基发生加成。上式所示的更普遍的缩合反应被称为"羟醛型缩合"。因为在共振杂化体中 C 的反应活性比氧更强,书写这类反应的方程式时,通常略去烯醇结构。尽管烯醇比较稳定,而且起主要贡献,但还是采用这样书写。



羟醛缩合反应是可逆的,对于酮反应平衡并不倾向于缩合产物。为促使酮有效地缩合,可不断地将产物从碱催化体系中移走。β-羟基羰基化合物易发生脱水生成α,β-不饱和羰基化合物。如果β-C 原子上连有 Ar 基,则只能得到脱水产物。

问题 17.18 给出乙醛发生 OH^- 催化羟醛缩合反应的机理。

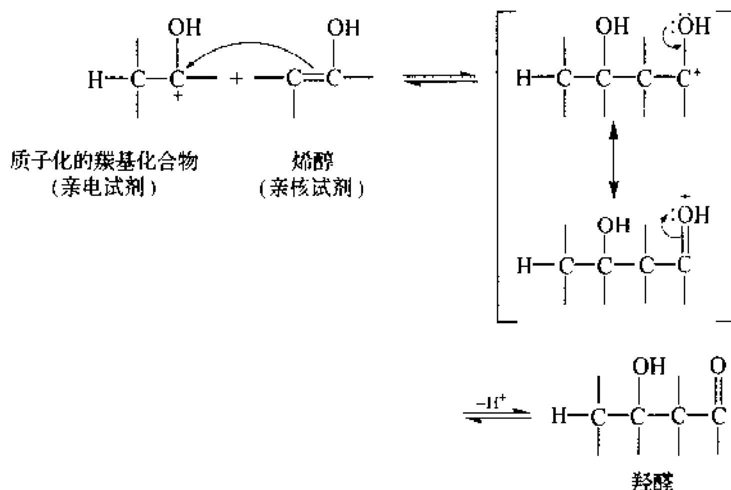
解 ☞



问题 17.19 醛和酮还可以发生酸催化的羟醛缩合反应。写出该反应的机理,其中间体为烯

醇。

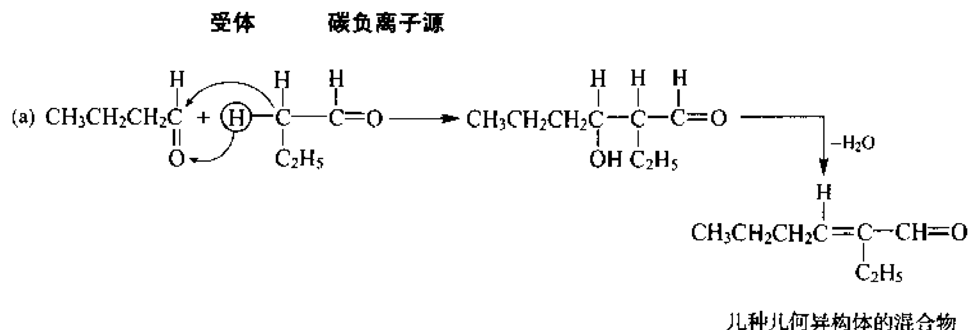
解 ☞

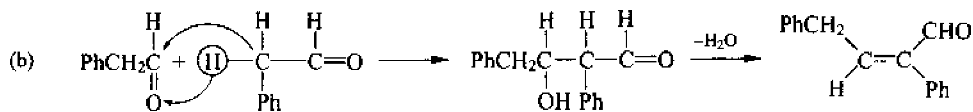


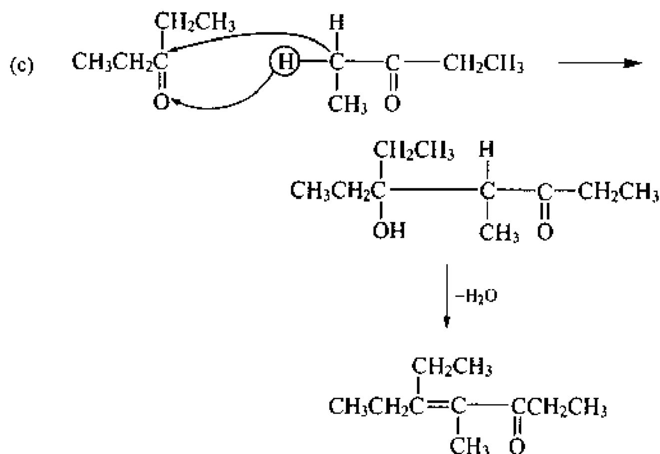
问题 17.20　写出下列羟醛缩合反应所生成的 β-羟基羰基化合物及它们的脱水产物的结构式：(a)丁醛；(b)苯乙醛；(c)二乙基酮；(d)环己酮；(e)苯甲醛。

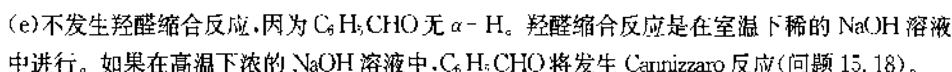
解 ☞

受体　　碳负离子源





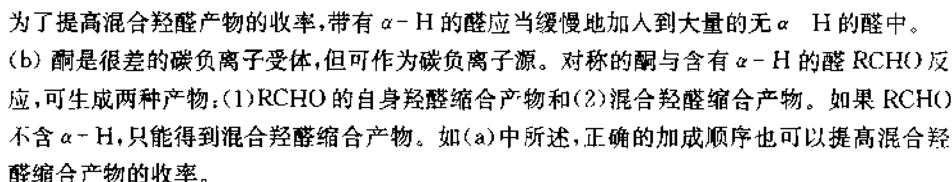




(e)不发生羟醛缩合反应，因为 C_6H_5CHO 无 α－H。羟醛缩合反应是在室温下稀的 NaOH 溶液中进行。如果在高温下浓的 NaOH 溶液中，C_6H_5CHO 将发生 Cannizzaro 反应(问题 15.18)。

问题 17.21　如果分别满足(a)两种醛中有一种不含 α－H；(b)对称的酮和 RCHO 反应，那么这时混合的羟醛缩合反应才有用，请分别解释并说明。

解 ☞　(a) 无 α－H 的醛，如 H_2CO 和 C_6H_5CHO，只是碳负离子受体，产物分子只有两种可能。



为了提高混合羟醛产物的收率，带有 α－H 的醛应当缓慢地加入到大量的无 α－H 的醛中。

(b) 酮是很差的碳负离子受体，但可作为碳负离子源。对称的酮与含有 α－H 的醛 RCHO 反应，可生成两种产物：(1)RCHO 的自身羟醛缩合产物和(2)混合羟醛缩合产物。如果 RCHO 不含 α－H，只能得到混合羟醛缩合产物。如(a)中所述，正确的加成顺序也可以提高混合羟醛缩合产物的收率。

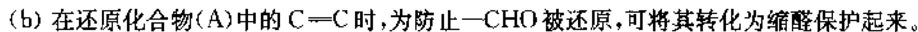
问题 17.22　如何由 CH_3CH_2CHO 合成下列化合物(不必重复合成所用到的任何化合物)：

(a) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$　　(b) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$

(c) $CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2OH$　　(d) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

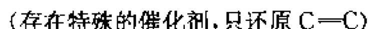
(e) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$　　(f) $CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$

解 ☞　每种产物都含有 6 个 C 原子，它是 CH_3CH_2CHO 中 C 原子数的两倍。这提示我们第一步就是羟醛缩合。



(a) $CH_3CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO \xrightarrow[-H_2O]{\Delta,H^+} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CHO$ (A)

(b) 在还原化合物(A)中的 C=C 时，为防止—CHO 被还原，可将其转化为缩醛保护起来。



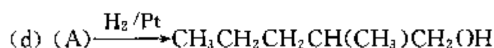
$$(A) \xrightarrow[HCl]{CH_3OH} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH(OCH_3)_2 \xrightarrow{H_2/Pt}$$

$$CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH(OCH_3)_2 \xrightarrow[H_2O]{HCl} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CHO$$

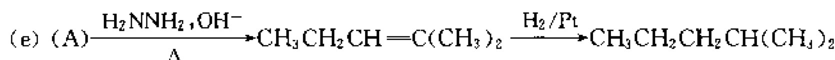
(存在特殊的催化剂，只还原 C=C)

(c) CHO 可被 $NaBH_4$ 选择性还原

$$(A) \xrightarrow{NaBH_4} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)CH_2OH$$

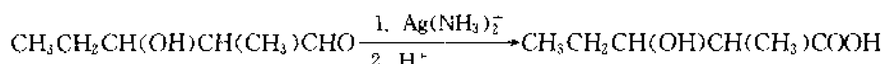


(d) $(A) \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2OH$



(e) $(A) \xrightarrow[\Delta]{H_2NNH_2,OH^-} CH_3CH_2CH{=}C(CH_3)_2 \xrightarrow{H_2/Pt} CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$

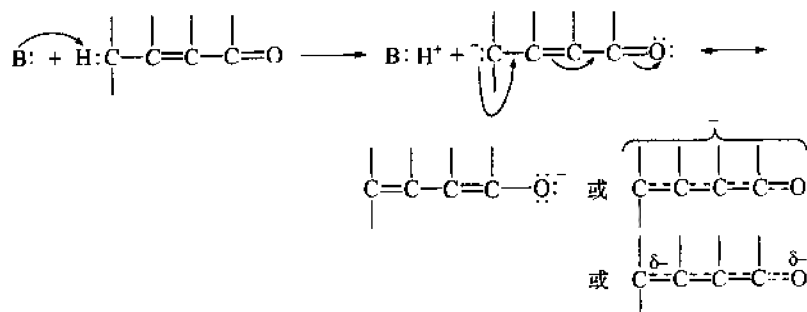
(f) Tollens 试剂 $Ag(NH_3)_2^+$ 是将 CHO 转变为 COOH 的特殊氧化剂，



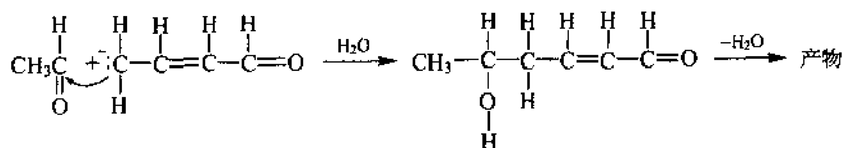
$$CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)CHO \xrightarrow[2.\ H^+]{1.\ Ag(NH_3)_2^+} CH_3CH_2CH(OH)CH(CH_3)COOH$$

问题 17.23 巴豆醛($^{\gamma}CH_3{}^{\beta}CH={}^{\alpha}CHCH=O$)和乙醛发生羟醛缩合得到山梨醛($CH_3CH=CH—CH=CH—CH=O$)。解释 γ-H 的反应活性和酸性。

解 巴豆醛中 C=C 和 C=O 共轭。当碱移去 γ-H 时,C 原子上的负电荷可离域到 O 原子上。

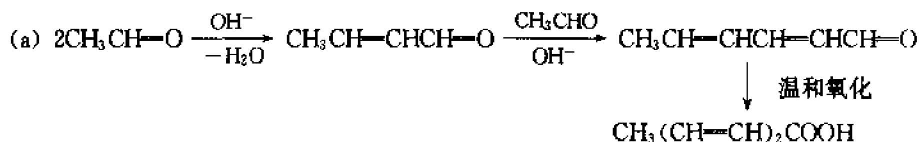


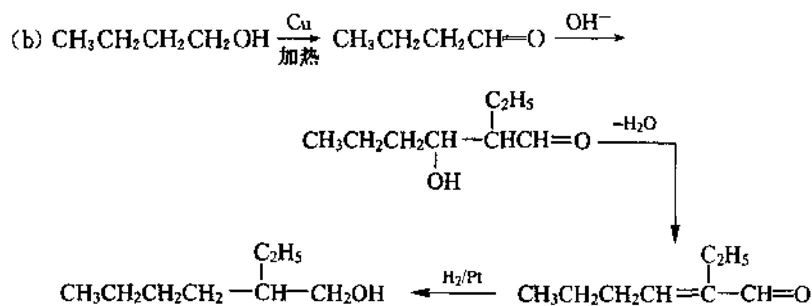
这种亲核的碳负离子和乙醛的羰基发生加成反应。



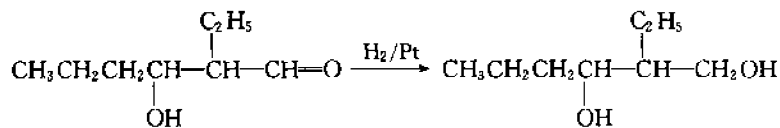
问题 17.24 从廉价易得的化合物出发,利用羟醛缩合反应合成下列有用化合物:(a)食品保存剂山梨酸,$CH_3CH=CH—CH=CH—COOH$;(b)2-乙基-1-己醇;(c)2-乙基-1,3-己二醇,一种驱虫剂;(d)润湿剂季戊四醇,$C(CH_2OH)_4$。

解

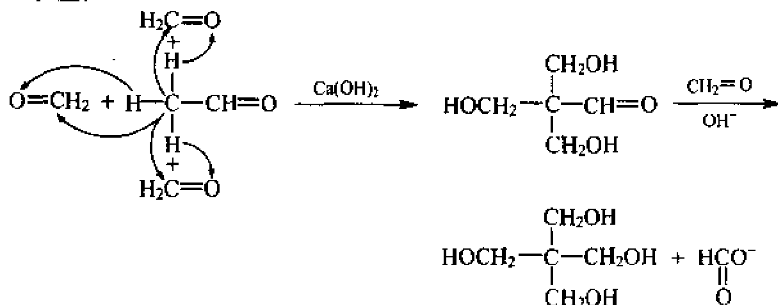




(c) 和(b)中的一样

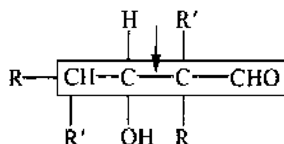


(d) 1mol CH_3CHO 和 3mol H_2CO 发生羟醛缩合反应,产物再和第 4mol 的 H_2CO 发生交错 Cannizzaro 反应。

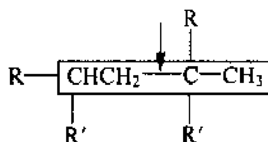


问题 17.25 下列哪种烷烃可由醛或对称酮的自身羟醛缩合反应来合成[见问题 17.24(a)]?
(a)$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$;(b)$CH_3CH_2CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$;
(c)$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_3$; (d)$(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$;
(e)$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$;(f)$(CH_3CH_2)_2CHCH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$。

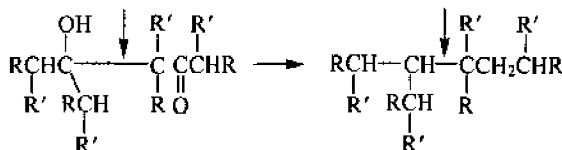
解 ☞ RR′CHCHO 的羟醛缩合产物通式为



箭头所指为新生成的键,α－C原子和羰基 C═O 的 C 原子在长方形内。对应烷烃为

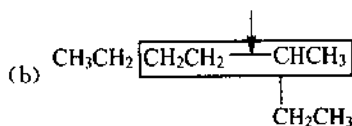


在这一四碳序列中总有一个末端 CH_3。由 RR′CHCOCH RR′出发,产物为

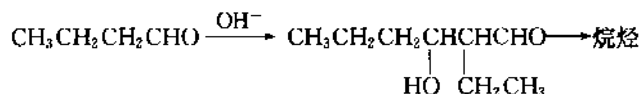


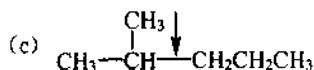
每半边必须含有相同的 C 骨架。注意 R 或 R′也可以是 Ar 或 H。烷烃必须含有偶数个 C 原子(羰基化合物 C 原子数的两倍)。

(a) 不能,该烷烃的 C 原子数为奇数。

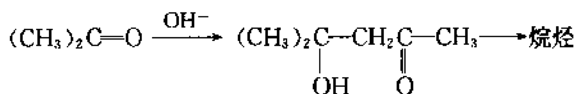
(b) 

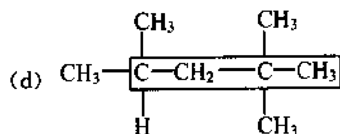
能。它的四碳链中含有一个末端 CH_3,而且每半边的 C 原子序列相同。利用 RR′CHCHO来合成,这里 R=H,R′=CH_2CH_3。



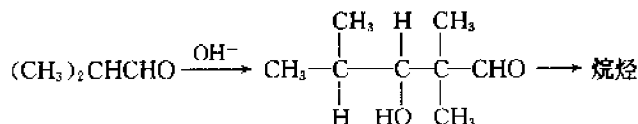
(c) 

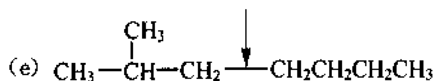
能。每半边具有相同的 C 骨架。应该由酮来合成;R=R′=H。



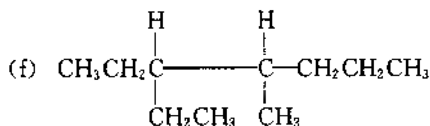
(d) 

能。由 RR′CHCHO 来合成,R=R′=CH_3,反应式如下:

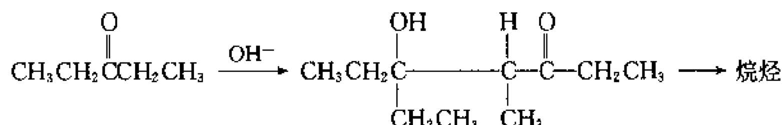




不能。新生成的键不是带端基 CH_3 的四碳序列中的一部分，而且两半边的 C 原子骨架不同，半边带有支链，另一半则没有支键。



能。每半边具有相同的 C 骨架(直链 5 碳)。因此可用对称的直链 5 碳酮来合成(R＝H，R′＝CH_3)，反应式如下：

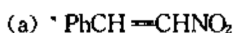
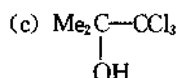


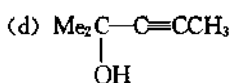
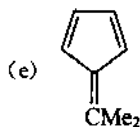
问题 17.26 写出表 17－2 中所列化合物发生羟醛型缩合反应所得产物的结构式。表 17－1(a)～(g)给出了这些缩合反应的碳负离子。

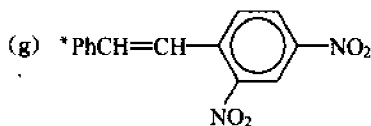
表 17－2

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)
受体	PhCHO	PhCHO	Me_2CO	Me_2CO	Me_2CO	Ph_2CO	PhCHO
碱	OH^-	OH^-	OH^-	NH_2^-	OH^-	NH_2^-	NHR_2
碳负离子来源	$CH_3\overset{+}{N}(O^-)=O$	$CH_3C\equiv N$	$CHCl_3$	$CH_3C\equiv CH$	环戊二烯	Ph_2CH_2	2,4-二硝基甲苯

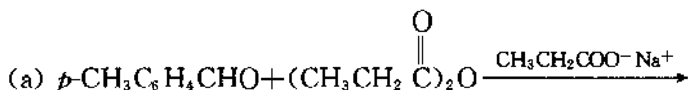
解 ☞

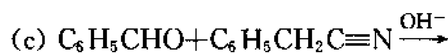
(a) *PhCH＝CHNO₂ 　(b) *PhCH＝CHCN 　(c) 

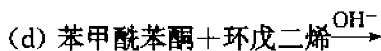
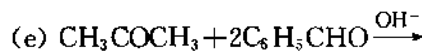
(d) 　(e) 　(f) $Ph_2C=CPh_2$

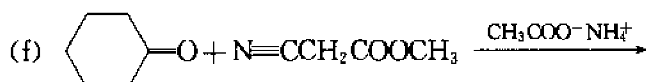
(g) 

问题 17.27 给出下列缩合反应产物的结构：



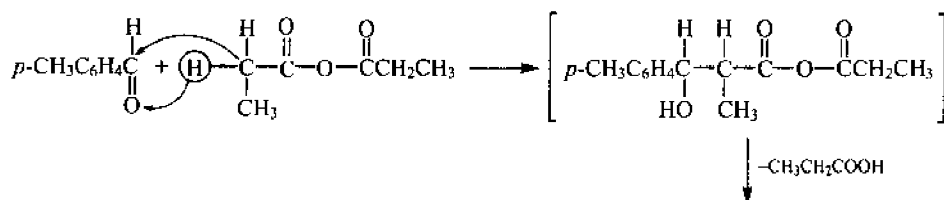
　

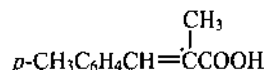


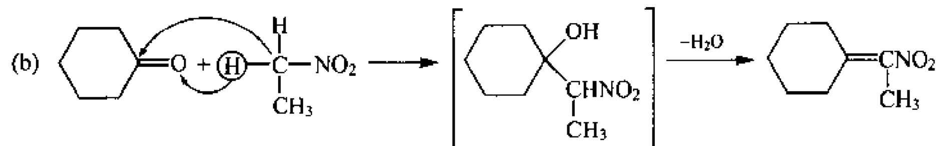
解 ☞　(a)这是一个 **Perkin 缩合反应**。

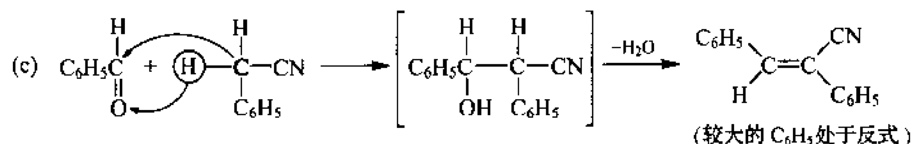
---

* 更稳定的反式产物。

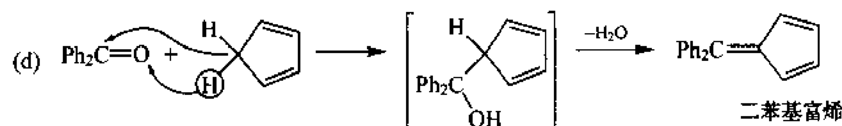






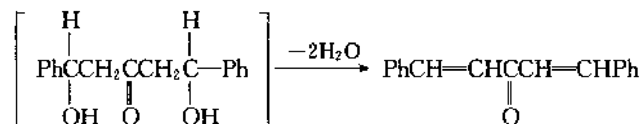


(较大的 C_6H_5 处于反式)

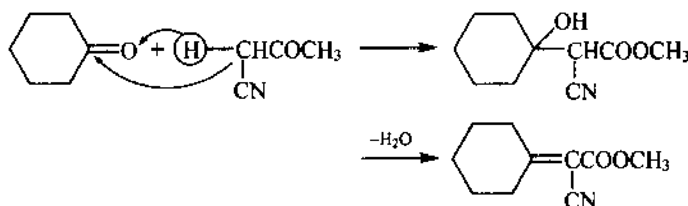


二苯基富烯

(e) $(CH_3)_2CO$ 中的每个 CH_3 和一分子 PhCHO 反应：

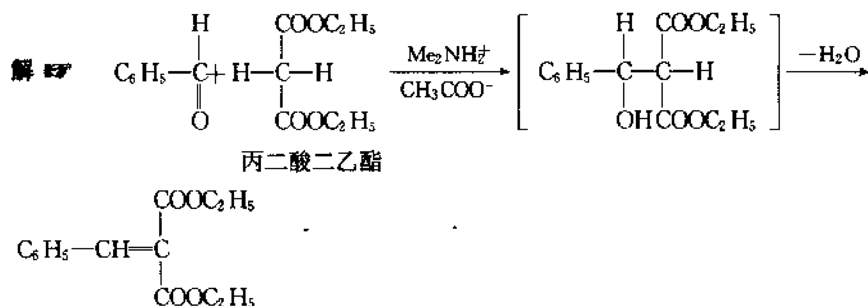


(f) 这是 Cope 反应



问题 17.28 Knoevenagel 反应中，醛或酮与两个羰基之间具有反应活性的 CH_2 进行缩合反应。弱碱($RCOO^-$)和弱酸($R_2NH_2^+$)共同催化这个反应。列出 C_6H_5CHO 与 $H_2C(COOEt)_2$ 的反应。

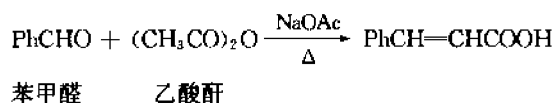
解



丙二酸二乙酯

问题 17.29 利用 Perkin 缩合反应合成反式-肉桂酸[见问题 17.27(a)]。

解



苯甲醛　　乙酸酐

β-羟基酯也同时发生脱水，因为生成的 C=C 可以和 Ph 共轭。

问题 17.30 —C≡N 中的 C 原子为亲电中心，可以被碳负离子进攻。说明位阻较大的碱如何和腈如 $CH_3CH_2C{\equiv}N$ 发生羟醛型缩合反应(**Thorpe 反应**)?

解 ☞

$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-C{\equiv}N: + \xrightarrow[-H^+]{R_2N^-Li^+} \left[CH_3-\overset{H}{\underset{-}{C}}-C{\equiv}\ddot{N}: \longleftrightarrow CH_3\overset{H}{C}{=}C{=}\ddot{N}:^-\right]Li^+ + R_2N{:}H$$

$$CH_3CH_2C{\equiv}\ddot{N}: + \left[\overset{CN}{\overset{|}{^-:CHCH_3}}\right]Li^+ \longrightarrow \left[CH_3CH_2\underset{:N^-}{\underset{\|}{C}}-\overset{CN}{\overset{|}{C}HCH_3}\right]Li^+ \xrightarrow{H:OH}$$

$$CH_3CH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCN + NH_3 \xleftarrow[RT]{H_3O^+} LiOH + CH_3CH_2\underset{NH}{\underset{\|}{C}}-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H-CN$$

亚胺腈

Claisen 缩合:烯醇负离子的酰化

在 Claisen 缩合反应中，烯醇负离子和母体酯的 C═O 发生加成，然后脱去酯的 OR 基团，生成 β-酮酯。在**混合 Claisen 缩合反应**中，烯醇负离子和另一种酯分子的 C═O 发生加成，而不是和它的母体酯分子反应。

第 1 步 稳定的 α-碳负离子的形成

$$RCH_2\underset{\ddot{O}:}{\underset{\|}{C}}-OR' + {}^-OR' \xrightarrow{-R'OH} \left[R\overset{-}{C}H-\underset{\ddot{O}:}{\underset{\|}{C}}-OR' \longleftrightarrow RCH{=}\underset{:\ddot{O}:^-}{\underset{|}{C}}-OR'\right] \text{或} \; RCH\overset{-}{=\!=}\underset{O}{\underset{\vdots}{C}}-OR$$

第 2 步 α-碳负离子亲核进攻酯的 C═O，取代$^-$OR′

$$R\overset{-}{C}HCOOR' + RCH_2\underset{:O}{\underset{\|}{C}}-OR' \rightleftharpoons \left[RCH_2-\overset{OR'}{\overset{|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{C}}HCOOR'\right]_{:\ddot{O}:^-} \xrightarrow{-R'O^-} RCH_2-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{C}}HCOOR$$

这一步可使我们联想到酰基转移反应(16.6 节)。

第 3 步 惟一的一步可逆反应，即生成稳定的碳负离子，它的负电荷可以离域到两个 O 原子上，从而使反应进行完全

$$\underset{\beta\text{-酮酯}}{RCH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{C}H}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}OR'} + {}^-OR' \xrightarrow{-R'OH} RCH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{R}{\underset{|}{\overset{-}{C}}}-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OR' \;\text{或}\; RCH_2C{=\!=}C{=\!=}COR'$$

然后加入酸以中和碳负离子盐。

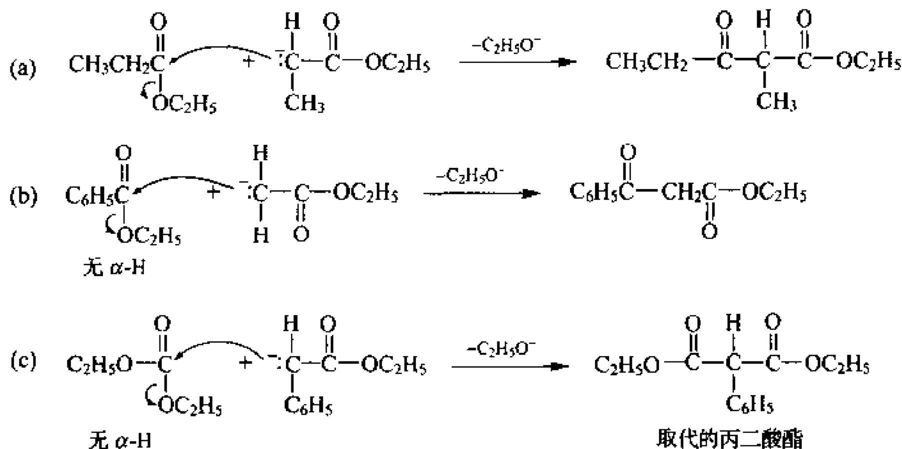
$$\underset{\text{Na盐，如果以 NaOR' 为碱}}{Na^+[RCH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\overset{-}{C}RCOOR']} \xrightarrow{HCl} \underset{\beta\text{-酮酯}}{RCH_2\underset{O}{\underset{\|}{C}}CHRCOOR'} + Na^+Cl^-$$

问题 17.31 写出 $C_2H_5O^-Na^+$ 和下列酯反应所得产物的结构式：

(a) $CH_3CH_2COOC_2H_5$； (b) $C_6H_5COOC_2H_5 + CH_3COOC_2H_5$；

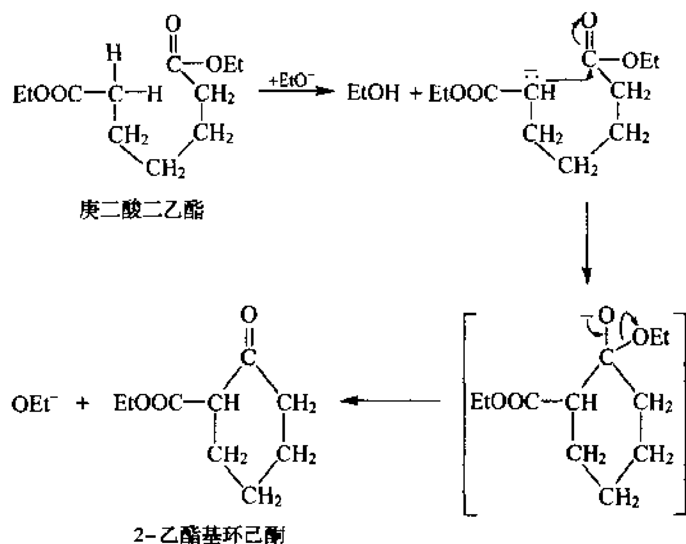
(c) $C_6H_5CH_2COOC_2H_5 + O{=}C(OC_2H_5)_2$。

解 ☞ 在这些 Claisen 缩合反应中，通过另一个酯分子生成 α-碳负离子，从 $COOC_2H_5$ 中取代$^-OC_2H_5$。只有当一种酯不含有 α-H 时，混合 Claisen 缩合反应才可行。



问题 17.32　庚二酸二乙酯和 $C_2H_5O^-Na^+$ 反应，生成环状的酮酯 $C_9H_{14}O_3$（**Dieckmann 缩合**）。提出形成环状产物的反应机理，并比较分别以乙醇和乙醚为溶剂时的收率。

解 ☞　有如下反应：



净反应为：$C_2H_5OOC(CH_2)_5COOC_2H_5$ ⟶ 产物 + HOC_2H_5

由于反应是可逆反应，在乙醚中的收率高于乙醇，因为醇是一个产物（Le Chatelier 原理）

因为形成了五元和六元环，己二酸二乙酯和庚二酸二乙酯均发生分子内 Claisen 环合。

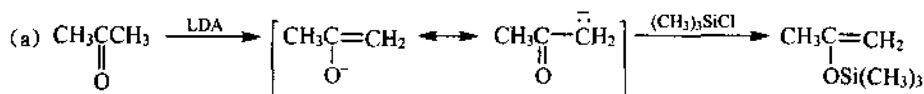
补充问题

问题 17.33　说明三氰基甲烷 $(CN)_3CH$ 是一种强酸（$K_a=1$）。

解 ☞　其共轭碱 $(CN)_3C:^-$ 的碱性很弱，因为通过大 π 键，负电荷可以离域到每个 CN 基团的 N 原子上，因此它是一种强酸。

问题 17.34　丙酮和 LDA 在 THF 中反应，然后和三甲基氯硅烷 $(CH_3)_3SiCl$ 在 −78℃ 下反应得到烯醇硅烷。(a)写出该反应方程式；(b)为什么 O 原子而不是 C 原子发生硅烷化？

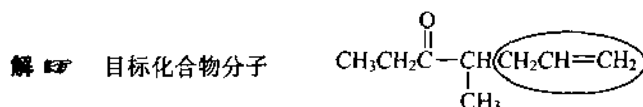
解 ☞



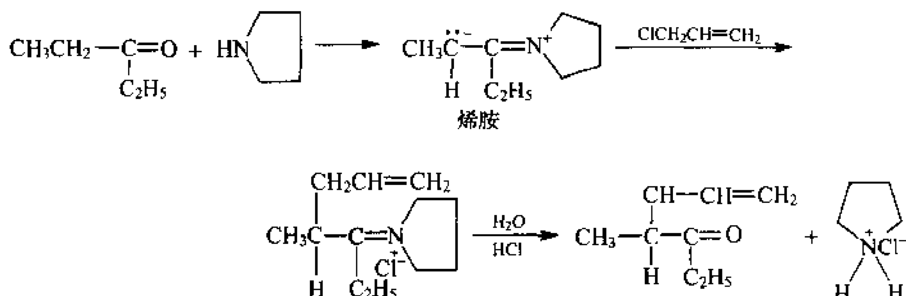
(b) 由于 O 原子和 Si 原子之间存在 p-$d\pi$ 键，使得 O—Si 键比 C—Si 键强。

问题 17.35　由$(CH_3CH_2)_2C=O$和其他必须化合物合成4-甲基-1-庚烯-5-酮。

解 ☞　目标化合物分子

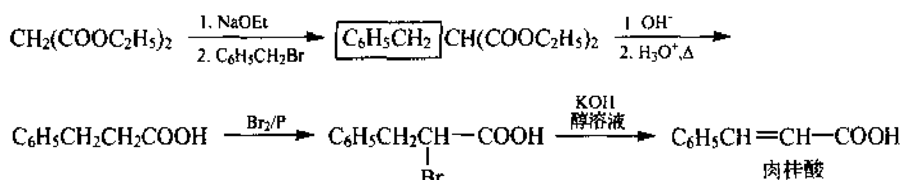


中有一个烯丙基取代了二乙基酮分子中α-C原子上的H原子。完成这一取代的最好方法是通过烯胺反应。反应式如下：



问题 17.36　由丙二酸二乙酯和$C_6H_5CH_2Br$制备3-苯基丙烯酸。

解 ☞

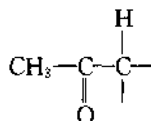


问题 17.37　下列酮是否可用乙酰乙酸乙酯合成？请解释。(a)$CH_3COCH_2C_6H_5$；(b)$CH_3COCH_2C(CH_3)_3$。

解 ☞　(a) 不能，因为C_6H_5Br是芳香族卤代物，不发生S_N2取代反应；(b) 不能，因为$BrC(CH_3)_3$是3°溴化物，它将发生消除反应而不是取代反应。

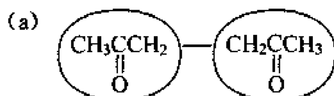
问题 17.38　利用乙酰乙酸乙酯(AAE)和必要的卤代烷或二卤代烷制备下列化合物：(a) $CH_3COCH_2CH_2COCH_3$；(b) 环丁基甲基酮；(c) $CH_3COCH_2CH_2CH_2COOH_3$ 和(d)1,3-二乙酰基环戊酮。

解 ☞　所有化合物中来自AAE的部分是

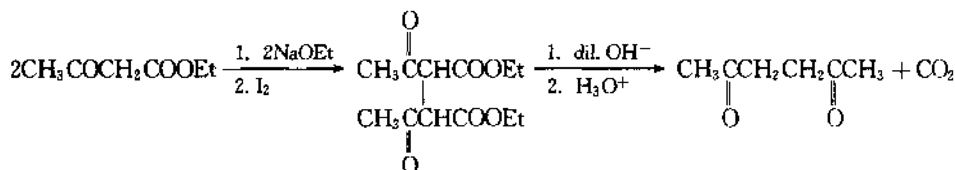


将这一部分圈起，然后由卤代烷获得分子中剩余部分。

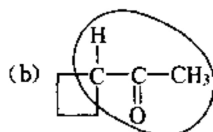
(a)



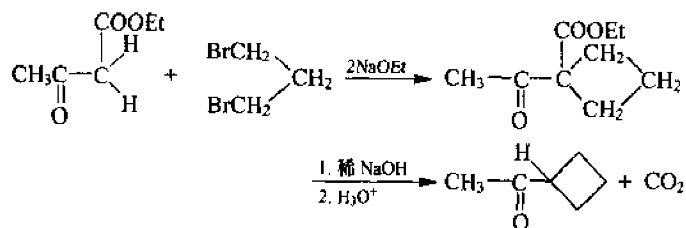
欲将两分子AAE中的酸性亚甲基CH_2键连起来，可使用NaOEt和I_2：

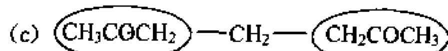


(b)

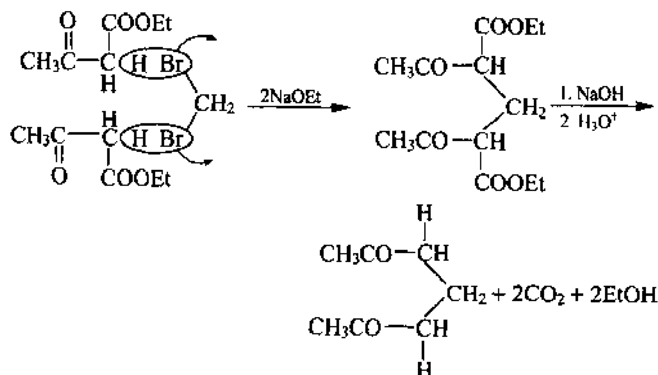


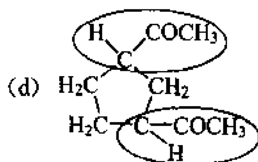
我们需要含有3个碳原子的卤化物，而且它的两个末端碳原子都要和AAE的酸性亚甲基键连。这种卤代烷为$BrCH_2CH_2CH_2Br$。反应式如下：



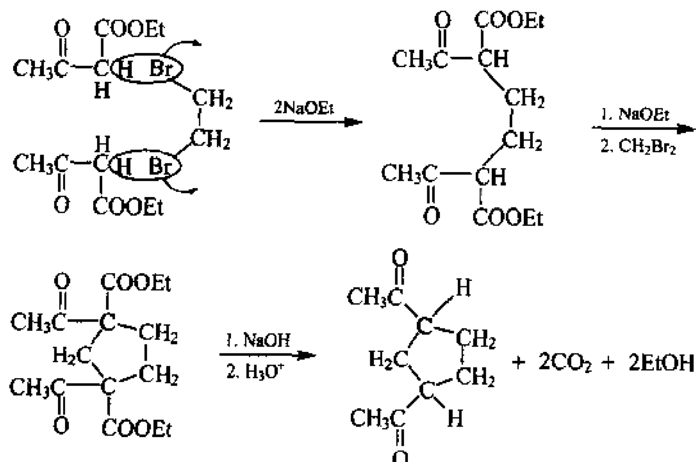
(c) 

将两分子 AAE 中的酸性亚甲基和两分子 NaOEt 及一分子 $BrCH_2Br$ 反应：



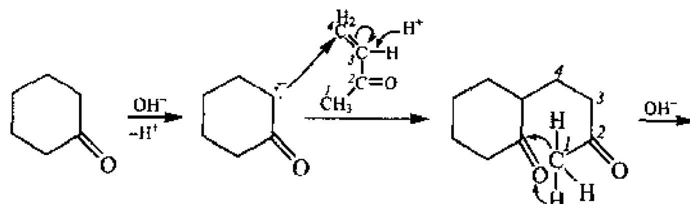
(d) 

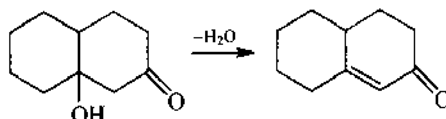
两分子 AAE 首先和一分子 $BrCH_2CH_2Br$ 成键，然后再用一分子 $BrCH_2Br$ 关环：



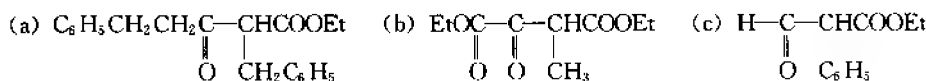
问题 17.39　利用 **Robinson"增环反应"**合成稠环化合物，即首先发生 Michael 加成反应，然后发生分子内羟醛缩合。以环己酮和甲基乙烯基酮 $CH_2=CHCOCH_3$ 的反应为例加以说明。

解

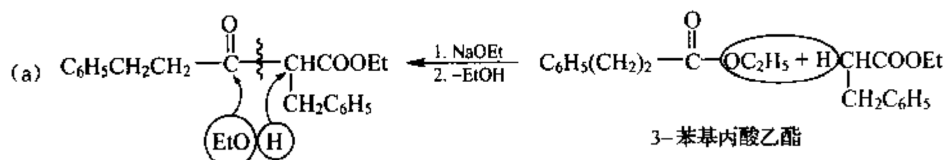


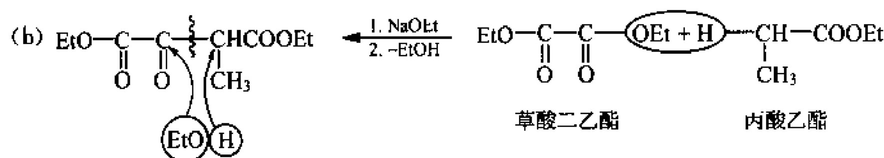


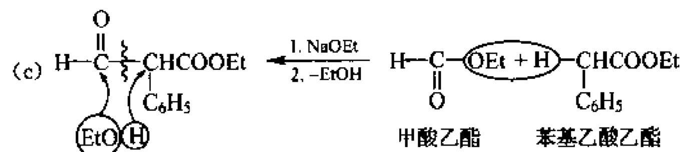
问题 17.40　给出利用 Claisen 缩合合成下列化合物所需要的酯：



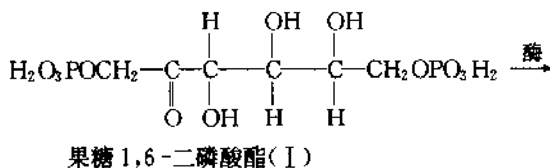
解　在 Claisen 缩合反应中羰基碳原子和 COOR 的 α 位碳原子成键。我们可以采用将 C—C 键断开，再将 OR 加成到羰基碳原子上，H 加成到另一个碳原子上来逆推。如果一种酯不含 α-H，则一定是混合 Claisen 缩合。

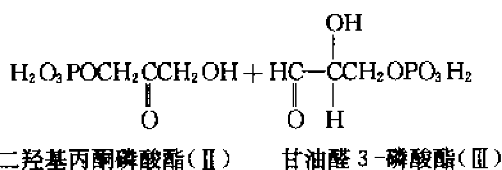






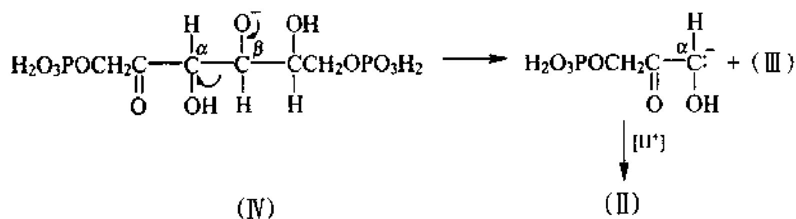
问题 17.41　在葡萄糖向乙醇的生物转化过程中(醇的发酵)，关键步骤是





试写出该反应的方程式，即羟醛缩合反应的逆反应(逆羟醛缩合)。

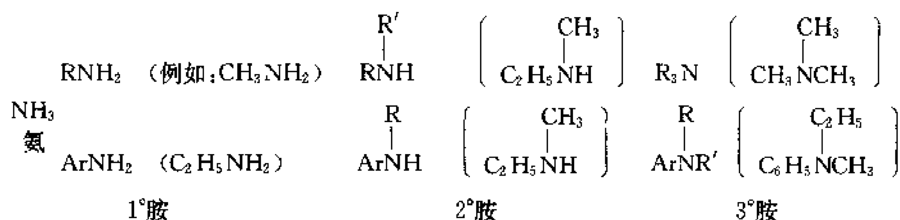
解　(Ⅰ)为 β-羟基酮。C^{β}—OH 失去一个质子得到烷氧负离子(Ⅳ)，它再通过 C^{α}—C^{β} 键断裂发生逆羟醛缩合反应



第18章 胺 类

18.1 命名及物理性质

胺是 NH_3 的烷基衍生物。取代 NH_3 分子中的一个、两个或三个 H 原子可分别得到伯(1°)、仲(2°)和叔(3°)胺。

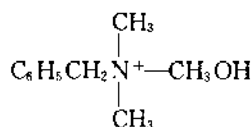


胺的命名即(a)在与氮原子相连的烷基后加“胺”字或(b)在与氮原子相连的最长碳链后加“胺”字。当有氨基时,英文母链烷基名称中末尾的字母 e 要去掉,但是如果跟随的是二胺就不用去掉[见问题 18.1(d)]。这样 $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_3$ 称为仲丁胺或 2-丁胺。胺,尤其是与其他官能团一起存在时,被称为“氨基”,作为母体分子上的取代基,如 N-烷基氨基和 N,N-二烷基氨基。N 表示取代基位于氮原子上。

芳香族胺和环状胺通常还有俗名,例如苯胺 $C_6H_5NH_2$;p-甲苯胺 p-$CH_3C_6H_4NH_2$ 和哌啶[问题 18.1(g)]。

与利用氧杂命名醚类一样,胺也可以用氮杂来命名。二正丁基胺 $CH_3CH_2CH_2NHCH_2CH_2CH_3$,被称为 4-氮杂庚烷;哌啶称为氮杂环己烷。

NH_4^+ 中的 4 个 H 原子都被取代得到四烷基或四芳基季铵(4°)正离子。如



称为苄基三甲基氢氧化铵。

问题 18.1 给下列胺命名并分类:

(a) $(CH_3)_3CNH_2$ (b) $(CH_3)_2NCH(CH_3)_2$

(c) $C_6H_5N(CH_3)_2$ (d) $H_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$

(e) $CH_3NHCH(CH_3)CH_2CH_3$ (f) $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$

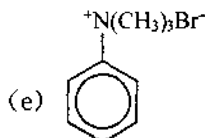
(g) 3-氨基-1-甲基哌啶(结构式:哌啶环,N 上连 CH_3,3 位连 NH_2) (h) $CH_3CH_2CH_2N(CH_3)_3^+Cl^-$

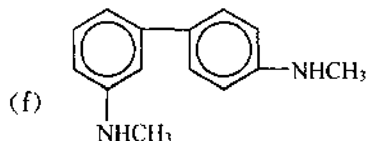
解 (a) t-丁胺或 2-甲基-2-丙胺,1°胺;(b)二甲基异丙基胺,3°胺;(c) N,N-二甲基苯胺,3°胺;(d) 1,3-丙二胺(或三亚甲基二胺),都是 1°胺;(e) 2-(N-甲基氨基)丁烷,2°胺;(f) 2,5-二氮杂己烷,都是 2°胺;(g) 3-氨基-N-甲基哌啶或 1-甲基-3-氨基-1-氮杂环己烷,分别为 1°胺(NH_2 基的 N 原子)和 3°胺;(h) n-丙基三甲基氯化铵,4°胺。

问题 18.2 给下列化合物命名:

(a) CH_3NHCH_3 (b) $CH_3NHCH(CH_3)_2$

(c) $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$ (d) 苯环上连 $NHCH_3$,间位连 CH_3

(e) 

(f) 

解 (a)二甲胺；(b)甲基异丙基胺或 2-(*N*-甲基氨基)丙烷；(c)2-氨基丁酸；(d)*N*-甲基-*m*-甲苯胺或 3-(*N*-甲基氨基)甲苯；(e)三甲基苯基溴化铵；(f)3,4′-*N*,*N*′-甲基氨基联苯；(注意 *N*,*N*′分别表示不同环上的 N 原子)

问题 18.3 预测相同分子量的 1°、2°和 3°胺的(a)沸点顺序和(b)水中的溶解度顺序。

解 这两种物理性质都取决于氨基形成氢键的能力。

(a)如图 18-1 所示，4 个 RNH_2 分子形成分子间氢键，影响 RNH_2 的沸点。N 原子上的 H 原子越多，形成氢键的程度越大，分子间吸引力越大，胺的沸点也越高。对于 1°胺，分子中有两个 H 原子，如图 18-1，可以发生交叉连接，一个胺分子可以和其他 3 个胺分子形成氢键；2°胺分子只能和其他两个胺分子形成氢键；3°胺中 N 原子上无 H 原子相连，不能形成分子间氢键，故沸点降低顺序为：$RNH_2(1°)>R_2NH(2°)>R_3N(3°)$

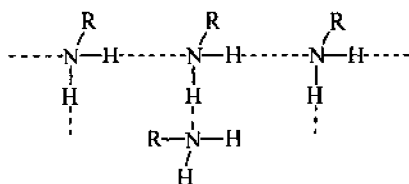
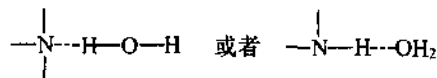


图 18-1

(b)水溶性取决于胺和 H_2O 形成的氢键。氢键有两种即 H_2O 分子中的 H 原子和胺的 N 原子形成的氢键或 N 原子上的 H 原子与 H_2O 分子的 O 原子形成的氢键：



所有三种胺都可以形成第一种氢键，即 H_2O 分子中 H 原子和胺的 N 原子之间形成的氢键，这种影响因素对于三种胺都是相同的。N 原子上的 H 原子数越多，形成的第二类氢键也越多，胺的溶解度也越大。因此在水中的溶解度顺序为：$RNH_2(1°)>R_2NH(2°)>R_3N(3°)$。

问题 18.4 *n*-丙胺和 1-丙醇哪个的沸点高？

解 因为 N 原子的电负性小于 O 原子(3.1<3.5)，所以胺形成的氢键比分子量相近的醇形成的氢键弱，分子间的吸引力也弱，使得胺的沸点比醇的沸点低(49℃<97℃)。

18.2 制备

通过亲核取代制备

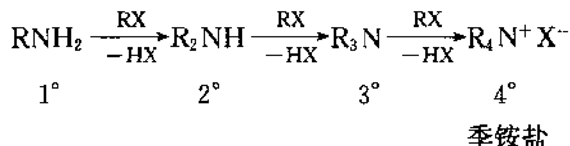
1. NH_3、RNH_2 和 R_2NH 用 RX 进行烷基化

第 1 步　$RX+NH_3 \longrightarrow RNH_3^+X^-$　　(S_N2 反应)

铵盐

第 2 步　$RNH_3^+X^- + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + NH_4^+X^-$

二、三和四烷基化：



$$RNH_2 \xrightarrow[-HX]{RX} R_2NH \xrightarrow[-HX]{RX} R_3N \xrightarrow[-HX]{RX} R_4N^+X^-$$

1°　　2°　　3°　　4°

季铵盐

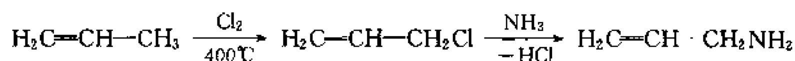
当 RX=MeI 时，这一连串的反应称为**完全甲基化**。

问题 18.5 (a)利用RX和NH_3合成1°胺会遇到什么复杂情况?(b)如何避免这些复杂情况?(c)在这一合成中哪一种卤代烷不适用?

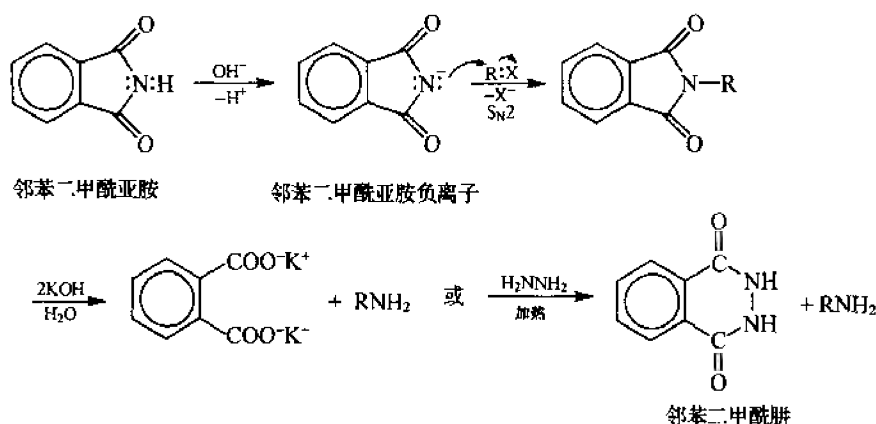
解☞ (a)过度烷基化。即发生二和三烷基化。因为RNH_2和R_2NH一旦生成就会和另一分子RX反应。(b)使NH_3大量过量,以便增加RX和NH_3的碰撞概率,生成RNH_2,而不是与RNH_2反应碰撞生成R_2NH。(c) 3°RX将发生消除反应而不是S_N2取代反应。芳基卤代烷不能发生S_N2反应。少数带有适当取代基的ArX可以和胺发生芳环的亲核取代反应(11.3节)。

问题 18.6 指出由丙烯、氯气和氨合成烯丙基胺的最有效的工业制备方法。

解☞ 丙烯容易发生一氯代,生成烯丙基氯,然后活泼的氯和NH_3发生亲核取代。



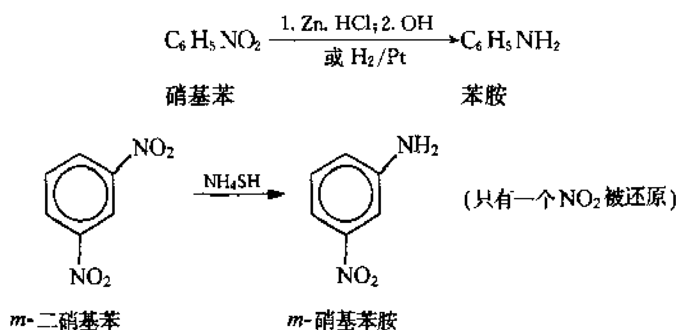
2. 酰亚胺的烷基化,Gabriel合成法合成1°胺



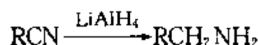
参见问题16.47酰亚胺的酸性。

含N化合物的还原

1. 硝基化合物

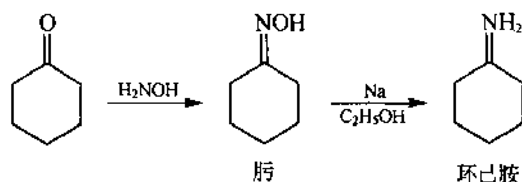


2. 腈



3. 酰胺

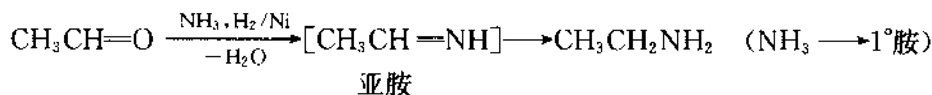
4. 肟

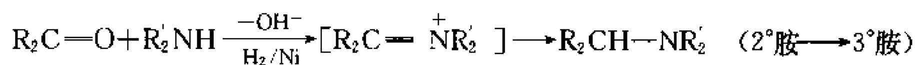


5. 叠氮化物

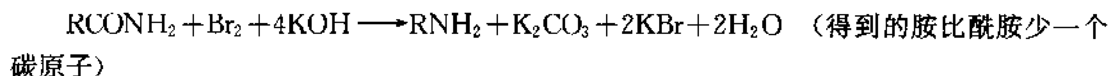
这一方法比用 NH_3 和 RX 合成 RNH_2 优越，因为不发生多烷基化。然而，烷基叠氮易爆炸，因此操作时必须仔细。它们不能游离存在，只能保存在溶液中，随时用随时制备。

6. 羰基化合物的还原胺化





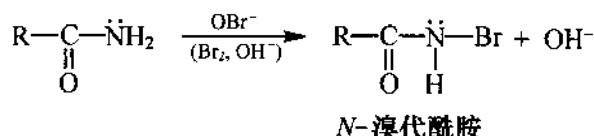
酰胺的 Hofmann 降解



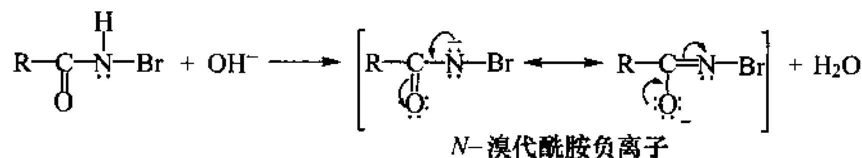
碳原子)

机理

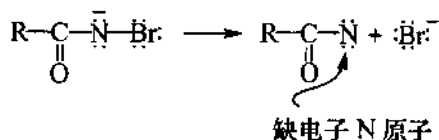
第 1 步



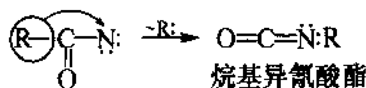
第 2 步



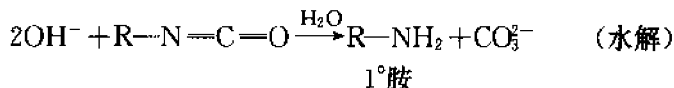
第 3 步



第 4 步

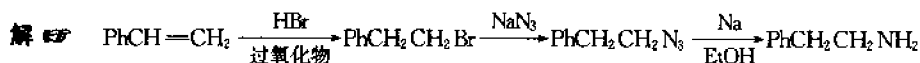


第 5 步



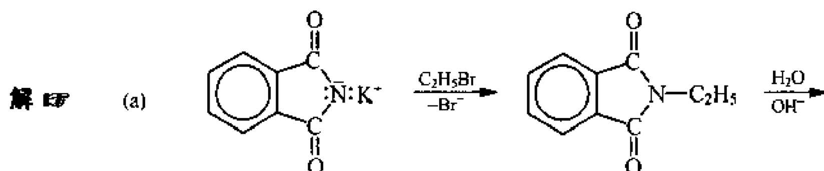
问题 18.7 由苯乙烯 $PhCH=CH_2$ 出发，采用叠氮化物还原的方法合成 2-苯基乙胺 $PhCH_2CH_2NH_2$。

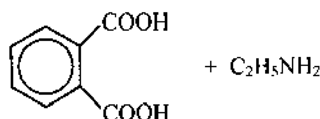
解

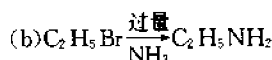


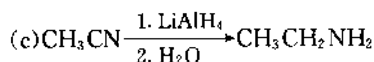
问题 18.8 利用下列方法合成乙胺：(a) Gabriel 合成法；(b) 卤代烷胺化法；(c) 腈还原法；(d) 还原胺化法；(e) Hofmann 降解法。

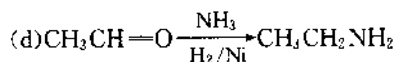
解 (a)

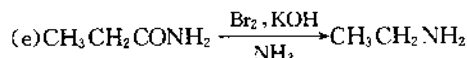




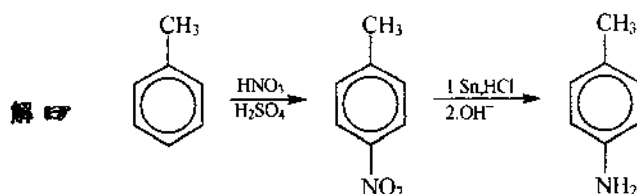








问题 18.9 由甲苯制备对甲苯胺。

解 

这是在苯环上引入 NH_2 的最好方法。

问题 18.10 由 n-$C_{12}H_{25}COOH$ 和无机试剂合成下列化合物。不必重复合成任何必须的化合物。

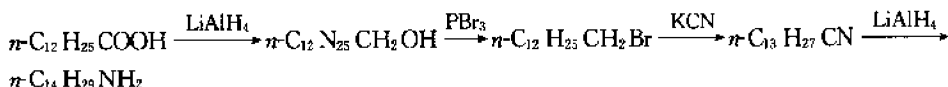
(a) $C_{14}H_{29}NH_2$ (b) $C_{13}H_{27}NH_2$ (c) $C_{12}H_{25}NH_2$

(d) $C_{12}H_{25}$—CH(NH_2)—$C_{13}H_{27}$ (e) $C_{12}H_{25}NHC_{13}H_{27}$ (f) $(C_{13}H_{27})_2NH$

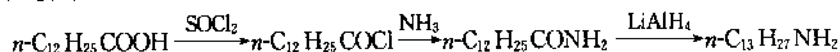
解 首先注意碳原子数的变化。

(a) 通过还原 RCH_2CN ($R=n$-$C_{12}H_{25}$)可以使碳链增加一个碳原子。RCH_2CN 可由 RCH_2Br 和 CN^- 制备。

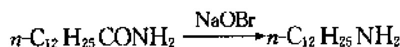
(b) 碳链长度未变。

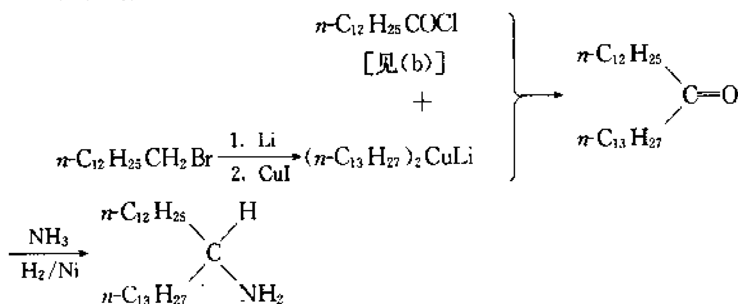


(c) 碳链长度减少了一个碳原子，因此采用 Hofmann 降解反应。



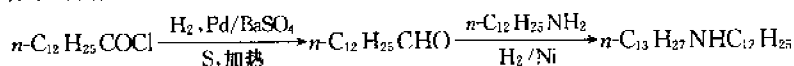
(d) 碳原子数是原料的 2 倍。该 1°胺可能由相应的酮转变而来。



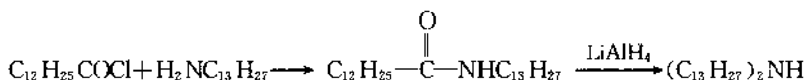


[参见本题(a)]

(e) 仲胺可由醛(由 RCOCl 还原而得)经还原胺化来制备，使用的胺为 1°胺。

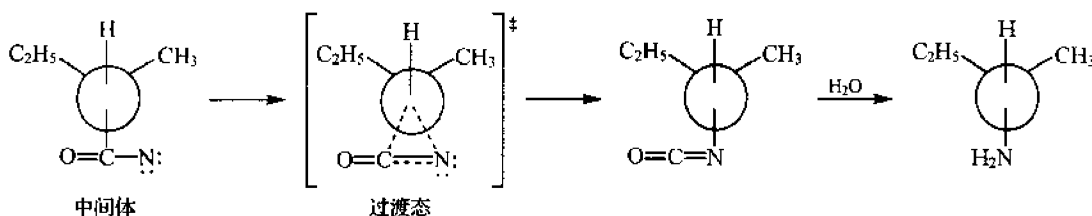


(f) 在(e)中得到的酰氯($C_{12}H_{25}COCl$)和(b)中得到的胺($C_{13}H_{27}NH_2$)反应可得到酰胺，还原该酰胺即得期望产物。



问题 18.11 由(*S*)-2-甲基丁酰胺经 Hofmann 降解反应得到仲丁胺，其手性碳原子的构型未发生变化，试解释之。

解 :R 带着电子对迁移到缺电子的氮原子上，手性碳原子的构型保持不变，因为在过渡态中 C—C 键的断开和 C—N 键的形成同时进行。



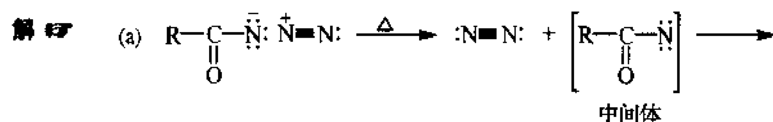
问题 18.12 在下列反应中都发生了 R 基团的重排，即由 C 原子上迁移到缺电子的 N 原子上。并且给出了反应底物和反应条件。说明中间体是如何形成的？并给出产物的结构。

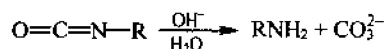
(a) **Curtius 反应**，RC(=O)—N_3 （酰基叠氮）加热或发生 Schmidt 反应，RCOOH+NH_3 和 H_2SO_4

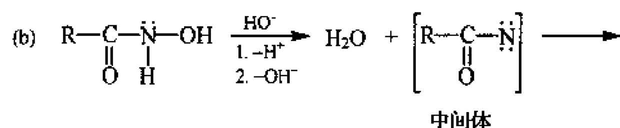
(b) **Lossen 反应**，RC(=O)—NHOH （异羟肟酸）和碱

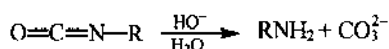
(c) **Beckmann 反应**，R—C(=NOH)—R′ 和强酸反应

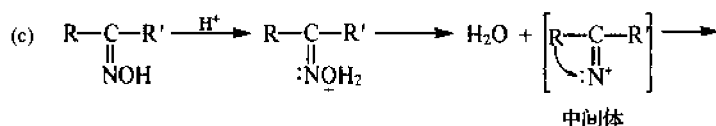
解

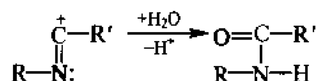












OH (R)反式位置的基团在水分子离去时发生迁移。

18.3 化学性质

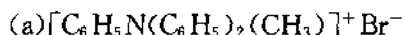
立体化学

带有三个不同取代基和一对未成键电子的胺具有对映异构体，然而在大多数情况下不能得到 :NRR′R″型胺。与碳原子发生 S_N2 反应类似，胺的氮原子也可以发生快速的构型翻转(图 18 - 2)。

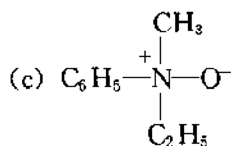
图 18 - 2

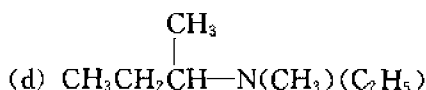
简单的碳负离子，$\ce{C^-}$，也具有类似的性质。

问题 18.13 下列化合物中哪些具有(i)手性；(ii)对映体可以分辨？并解释之。


(a)$[C_6H_5N(C_6H_5)_2(CH_3)]^+Br^-$

(b)$C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$


(c) $C_6H_5-\overset{+}{N}(CH_3)(C_2H_5)-O^-$


(d) $CH_3CH_2CH(CH_3)-N(CH_3)(C_2H_5)$

解 (a) 无手性，也不可分辨。因为 N 原子上含有两个相同的基团(C_2H_5)。

(b) 有手性，但构型翻转的能垒很低(25kJ/mol)，因此对映异构体难以分辨。

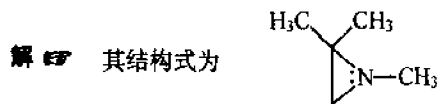
(c) 有手性，而且对映体可分辨。因为 N 原子上含有 4 个不同的取代基，不存在未成键的电子对，所以不存在(b)中的构型翻转。

(d) 有手性，而且对映体可分辨。因为分子中存在不对称的碳原子：

$$CH_3CH_2{}^*CH(CH_3)N(CH_3)(C_2H_5)$$

问题 18.14 解释为什么 1,2,2 -三甲基氮杂环丙烷具有可拆分的对映异构体。

解 其结构式为



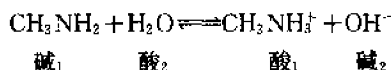
这一 3°胺是手性的，因为 N 原子含有 3 个不同的基团和一对未成键电子 e^-。和典型的胺不同，这一胺分子不能发生 N 原子翻转，三元环要求环内的键角接近 60°，阻止 N 原子的键角达到翻转过渡态所需要的 120°。

碱性和盐的形成[参见问题 3.25(b)]

胺分子中 N 原子上孤对电子的存在使得它们具有碱性和亲核性。它们可以结合水分子中的质子，可以和路易斯酸反应，可以进攻亲电中心，例如羰基碳原子。

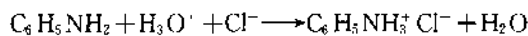
问题 18.15 (a)为什么 CH_3NH_2 水溶液可使石蕊变蓝？(b)为什么 $C_6H_5NH_2$ 可溶于 HCl 水溶液？

解 (a)甲胺($pK_b=3.36$)是一种弱碱，但它的碱性比水强



$$\underset{碱_1}{CH_3NH_2}+\underset{酸_2}{H_2O}\rightleftharpoons\underset{酸_1}{CH_3NH_3^+}+\underset{碱_2}{OH^-}$$

(b)生成了水溶性的盐：



$$C_6H_5NH_2 + H_3O^+ + Cl^- \longrightarrow C_6H_5NH_3^+Cl^- + H_2O$$

苯胺盐酸盐

问题 18.16　说明下列现象：(a)在气相中碱性增强顺序为：$NH_3 < CH_3NH_2 < (CH_3)_2NH < (CH_3)_3N$；(b)在水溶液中碱性增强顺序为：$NH_3 < CH_3NH_2 \approx (CH_3)_3N < (CH_3)_2NH$。

解 ☞　(a) Me 是一个典型的烷基，具有供电子诱导效应，可使碱性增强。随着甲基数目的增加，碱性将增强。

(b) 水和铵阳离子形成氢键的能力大于自由碱，因此水将使酸-碱平衡向右移动。铵阳离子中的 H 原子越多，平衡向右移动的程度越大，相应胺的碱性也增大。这种效应使得 NH_3 成为最强的碱，$(Me)_3N$ 成为最弱的碱。然而，Me 数目增加，诱导效应增强，使得酸-碱平衡向相反方向移动。$MeNH_2$ 和 Me_2NH 以诱导效应为主。对于 Me_3N，失去一个 H 原子所产生的碱性减弱效应超过了第三个甲基带来的诱导效应，结果在水中 3°胺的碱性小于 2°胺。

由于 H_2O 的溶剂化效应，在气相和水溶液中胺的相对碱性不同的现象是常见的。

问题 18.17　(a) 用数字 1～4 表示下列化合物的相对碱性，其中 1 代表最弱，4 代表最强：(i)C_6H_5NH，(ii)$(C_6H_5)_2NH$，(iii)$(C_6H_5)_3N$，(iv)NH_3。(b)解释以上排序。

解 ☞　(a)(i)3，(ii)2，(iii)1，(iv)4

(b)$C_6H_5NH_2$ 是芳香胺，它的碱性比 NH_3 弱，因为 N 原子上的电子云密度离域到了苯环上，主要集中在邻位和对位[图 18－3(a)]。N 原子上连接的苯环越多，离域程度也越大，N 原子的碱性也越弱。

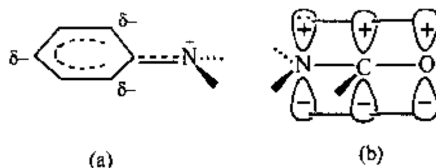
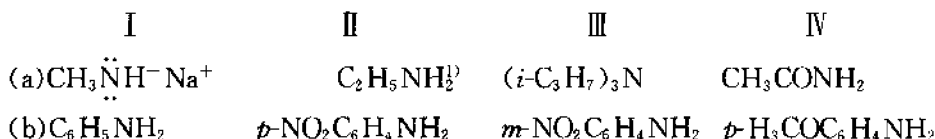


图 18－3

问题 18.18　用数字 1～4 表示下列化合物的相对活性，其中 1 代表最弱，4 代表最强：



	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
(a)	$CH_3\ddot{N}H^-Na^+$	$C_2H_5NH_2$[1]	$(i\text{-}C_3H_7)_3N$	CH_3CONH_2
(b)	$C_6H_5NH_2$	$p\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$m\text{-}NO_2C_6H_4NH_2$	$p\text{-}H_3COC_6H_4NH_2$

解 ☞　(a) Ⅰ　Ⅱ　Ⅲ　Ⅳ

4　3　2　1

CH_3NH_2 的碱性比 NH_3 强，因为 Me 的供电子效应增加了 N 原子上的电子云密度。3 个较大的异丙基和 N 原子相连，增加了空间张力，但是 N 原子上有一对未成键电子，C—N—C 键角增大(109°变为 112°)降低了空间张力。如果带有 3 个较大基团的 3°胺的未成键电子对和 H 原子成键，例如 R_3NH^+，将阻碍键角增大而降低张力。因此带有 3 个较大基团 R 的 3°胺阻碍形成第四个键，碱性也减弱。酰基 R—C═O 具有很强的吸电子作用，将使碱性减弱。因为 N 原子的电子云密度通过大 π 键离域到羰基的 O 原子上[图 18－3(b)]。

(b) Ⅰ　Ⅱ　Ⅲ　Ⅳ

3　1　2　4

强吸电子基 NO_2 使得 N 原子上的电子云密度降低，同时也减弱了碱性。处于间位的 NO_2 通过诱导效应使碱性减弱，而处于邻位和对位的硝基则通过大 π 键和诱导两种效应使得胺的碱性减弱程度更大。

1)原书误为 $C_2H_2NH_2$，译者注。

因为 OCH_3 可形成大 π 键，是供电子基，它可增加 N 原子上的电子云密度和胺的碱性，因为苯环从 N 原子上获得的电子云密度减少。

问题 18.19 说明下列碱性减弱顺序：

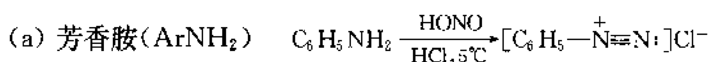
$$R\ddot{N}H_2 > R\ddot{N}=CHR' > RC\equiv N:$$

解 上述化合物中 N 原子上的孤对电子所占用的杂化原子轨道分别是：$RNH_2(sp^3)$，$RN=CHR'(sp^2)$，$RC\equiv N:(sp)$。腈分子(RCN)中 N 原子杂化轨道的 s 成分最大，因此碱性最弱。1°胺中，s 成分最小，碱性最强[见问题 8.3 和 8.5(b)]。

和亚硝酸 HONO 的反应

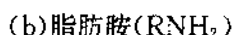
1. 伯胺(生成重氮阳离子)

(a) 芳香胺($ArNH_2$)

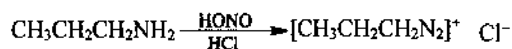


$$C_6H_5NH_2 \xrightarrow[HCl,5℃]{HONO} [C_6H_5-\overset{+}{N}\equiv N:]Cl^-$$

氯化重氮苯

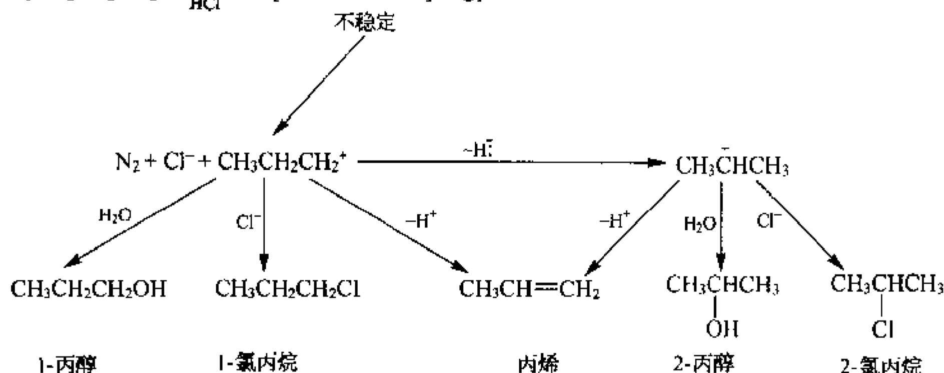


(b)脂肪胺(RNH_2)



$$CH_3CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow[HCl]{HONO} [CH_3CH_2CH_2N_2]^+ \ Cl^-$$

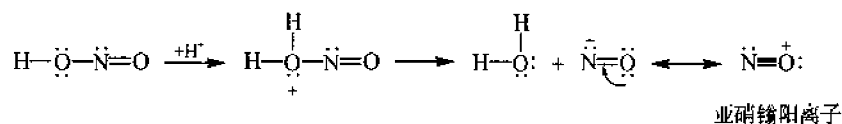
不稳定



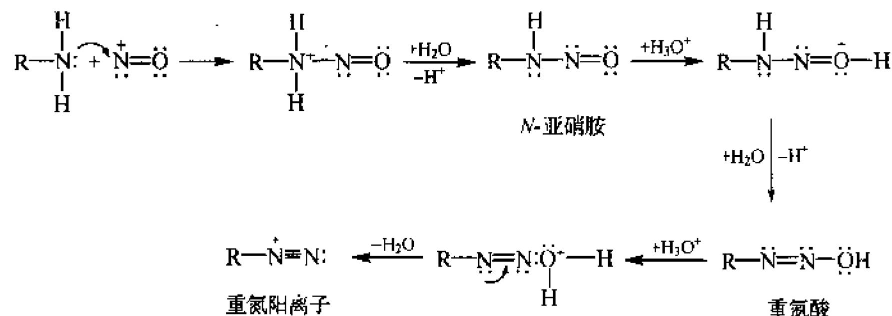
RNH_2 的这一反应在合成上没有意义，但 N_2 的产生表明 NH_2 的存在。

问题 18.20 (a)写出 1°胺和亚硝酸生成重氮阳离子的反应步骤；(b)为什么芳胺的重氮阳离子比脂肪胺的稳定？

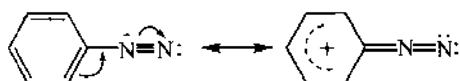
解 (a) 首先在酸性溶液中，HNO_2 生成亚硝镒阳离子。



胺上的孤对电子亲核进攻亚硝镒离子生成亚硝胺。亚硝胺发生一系列质子转移使得 N- N 键上产生 1 个 OH 基团。



(b) 芳基重氮阳离子可通过共振作用使电荷分散到芳环的邻位和对位，因此它比较稳定。



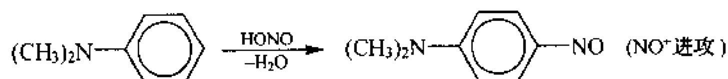
2. 仲胺(亚硝化)

N-亚硝胺
(不溶于酸)

N-亚硝胺具有致癌作用(致癌剂)

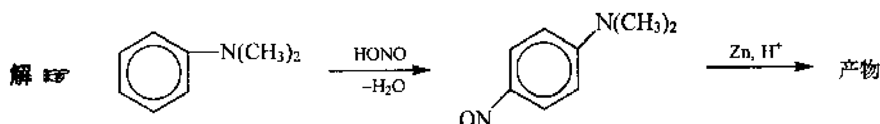
3. 叔胺

除 N,N-二烷基芳胺外,其他叔胺与亚硝酸的反应均无用处。



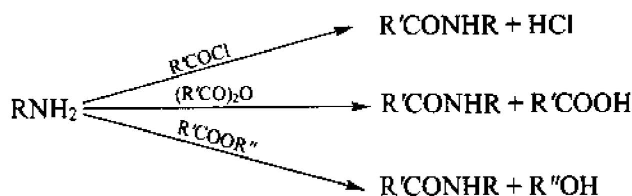
问题 18.21　由 $C_6H_5N(CH_3)_2$ 合成 p-$H_2NC_6H_4N(CH_3)_2$。

解 ☞

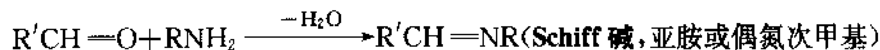


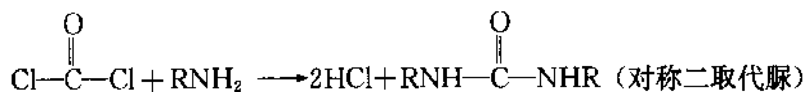
若用 HNO_3 硝化,将产生多硝基化合物,因为 NMe_2 很活泼。NO^+ 的亲电性比 NO_2^+ 弱。

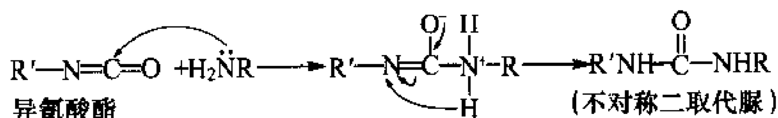
和羧酸衍生物反应;酰基转移反应

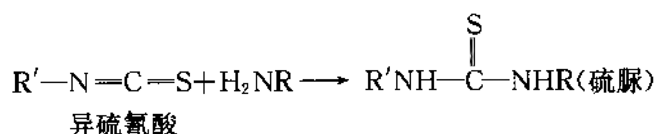


和其他亲电试剂反应



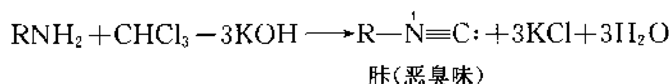




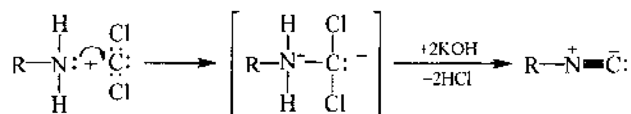


亲核取代反应

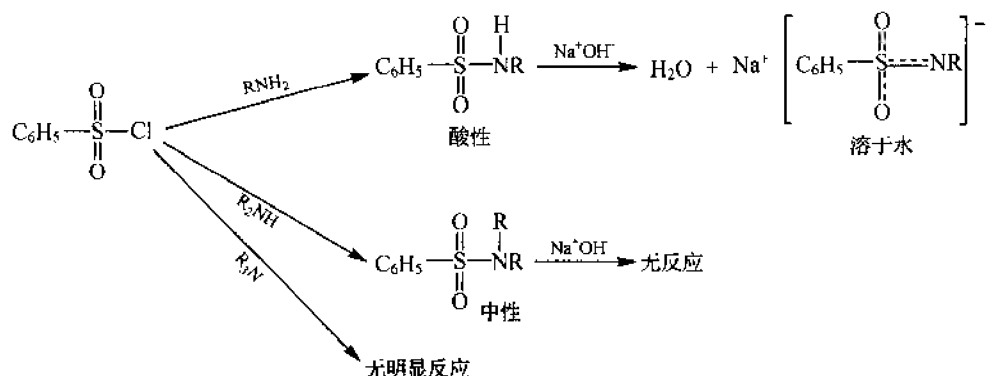
1. 1°胺的成胩反应



亲核性的 RNH_2 进攻亲电性的中间体[$:CCl_2$]



2. Hinsberg 反应

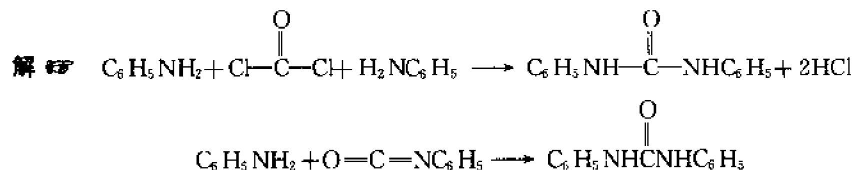


问题 18.22 如何利用 Hinsberg 检验区别 RNH_2,R_2NH 和 R_3N 三种液体?

解 ☞ R_3N 不反应;RNH_2 发生反应得到水溶性产物[$C_6H_5SO_2\bar{N}R$]Na^+;R_2NH 反应生成固体沉淀 $C_6H_5SO_2NR_2$。

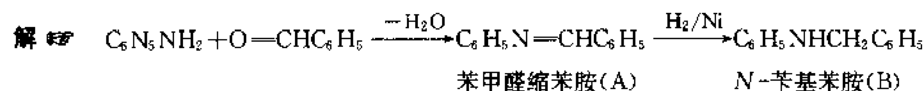
问题 18.23 总结两种实验室制备对称二苯脲的方法。

解 ☞



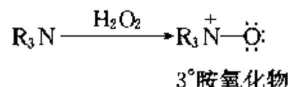
问题 18.24 $C_6H_5NH_2$ 和 $C_6H_5CH=O$ 缩合生成化合物(A),(A)氢化得到化合物(B)。化合物(A)和(B)各是什么?

解 ☞



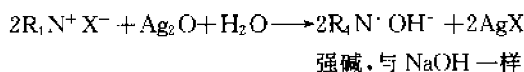
氧 化

氧化 1°和 2°胺得到混合产物,因此在合成上没有什么意义。3°胺可被氧化为 3°胺氧化物。



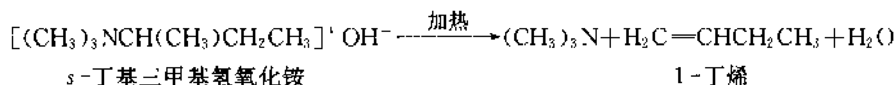
18.4 季铵盐的反应

4°氢氧化铵的生成



强碱,与 NaOH 一样

4°氢氧化铵的 Hofmann 消除



$[(CH_3)_3NCH(CH_3)CH_2CH_3]^+OH^- \xrightarrow{加热} (CH_3)_3N + H_2C{=}CHCH_2CH_3 + H_2O$

s-丁基三甲基氢氧化铵　　1-丁烯

这种 E2 消除反应(表 7-3)生成含有取代基较少的烯烃(Hofmann 产物)而不是取代基较多的烯烃(Saytzeff 产物;6.3 节)

问题 18.25　比较并说明下列化合物热解所得产物:(a) $[(CH_3)_3N^+(C_2H_5)]OH^-$;(b) $(CH_3)_4N^+OH^-$。

解 ☞　(a) $H_2C{=}CH_2$,$(CH_3)_3N$,H_2O。烯烃来自 C_2H_5,它是较大的取代基,而且 βC 原子上含有 H。

(b)　$H:\ddot{O}:^- + CH_3\text{—}\overset{+}{N}(CH_3)_3 \xrightarrow{加热} HOCH_3 + :N(CH_3)_3$ (S_N2 反应)

N 原子上有 4 个 CH_3,不可能形成烯烃。

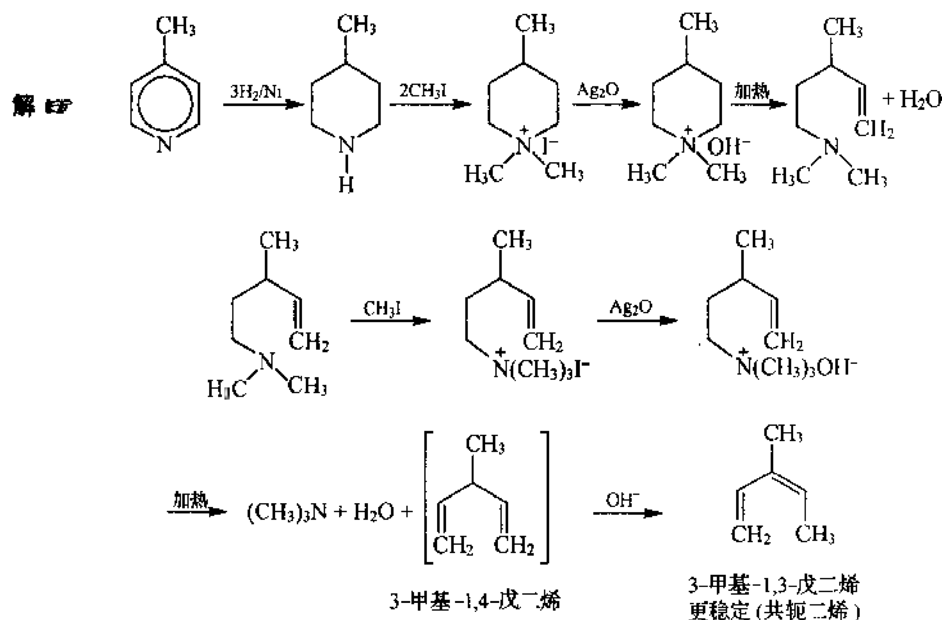
问题 18.26　由完全甲基化和 Hofmann 消除所得产物推断下列胺的结构:(a) $C_5H_{13}N$ (A) 可和 1mol CH_3I 反应,而且最终生成丙烯;(b) $C_5H_{13}N$ (B) 可和 2mol CH_3I 反应,最终生成乙烯和 3°胺,后者可和 1mol CH_3I 反应,最终生成丙烯。

解 ☞　(a) 由于(A)只和 1mol CH_3I 反应,所以它为 3°胺。由于发生消除反应得到丙烯,所以存在 C_3H_7 基团,C_3H_7 是正丙基或异丙基。因此(A)为 $(C_3H_7)N(CH_3)_2$。

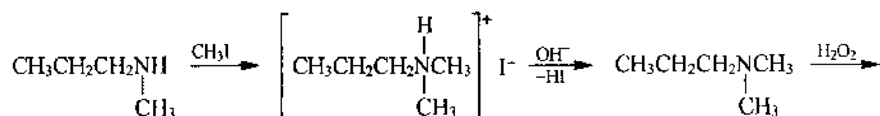
(b) (B)可以和 2mol CH_3I 反应,它为 2°胺。分别形成 C_2H_4 和 C_3H_6,表明存在 C_2H_5 和 C_3H_7,故(B)为 $C_3H_7NC_2H_5$,这里 C_3H_7 为正丙基或异丙基。

问题 18.27　写出利用完全甲基化和 Hofmann 消除反应确定 4-甲基吡啶结构的反应过程和所用试剂。

解 ☞



3°胺氧化物的 Cope 消除反应



$$CH_3-\underset{H}{\overset{H}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{O^-}{N^+}}-CH_3 \xrightarrow{加热} \left[CH_3-\underset{H}{\overset{H\cdots\cdots O}{C}}-CH_2-\underset{CH_3}{N}-CH_3\right]^{\ddagger} \longrightarrow CH_3-CH=CH_2 + \underset{CH_3}{\overset{HO}{:N}}-CH_3$$

3°胺氧化物　　丙烯　　N,N-二甲基羟胺

该消除反应是顺式消除,因为经过一个环状过渡态。反应温度比$[R_4N]^+OH^-$发生热解所需温度要低。

相转移催化作用(参见问题7.26)

18.5 芳胺环上的反应

$-NH_2$,$-NHR$和$-NR_2$大大活化了苯环上邻对位的亲电取代活性。

1. 卤化

$PhNH_2$和Br_2(无催化剂)反应,将发生三溴化,得到2,4,6-三溴苯胺。欲得到一卤代产物,需先将$-NH_2$乙酰化,因为$CH_3-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-$是中等活化基团。

2,4,6-三溴苯胺 $\xleftarrow[H_2O]{Br_2}$ 苯胺 $\xrightarrow{Ac_2O}$ 乙酰苯胺 $\xrightarrow{Br_2}$ p-溴乙酰苯胺 $\xrightarrow[OH^-]{H_2O}$ p-溴苯胺

2. 磺化

苯胺 $\xrightarrow{H_2SO_4}$ 苯胺硫酸氢盐($NH_3^+HSO_4^-$) $\xrightarrow[-H_2O]{180℃}$ 氨基磺酸($NHSO_3H$) $\xrightarrow[3小时]{180℃}$ 对氨基苯磺酸偶极离子(NH_3^+, SO_3^-)

问题18.28 如何利用对氨基苯磺酸的偶极离子结构解释它的下列现象:(a)熔点较高;(b)不溶于水和有机溶剂;(c)溶于NaOH水溶液;(d)不溶于HCl水溶液?

解 ☞ (a)对氨基苯磺酸是离子化合物。(b)因为是离子化合物,所以它不溶于有机溶剂。不溶于水是偶极离子盐的特性。不是所有的盐都溶于水。(c)弱酸NH_3^+将H^+转移给OH^-,生成可溶性的盐,$p-NH_2C_6H_4SO_3^-Na^+$。(d)$-SO_3^-$的碱性太弱,不能获得H^+生成强酸。

问题18.29 $H_3^+NCH_2COO^-$以偶极离子形式存在而$p-NH_2C_6H_4COOH$却不能,试解释之。

解 ☞ $-COOH$的酸性太弱,不能将H^+转移给和吸电子基苯环相连的弱碱$-NH_2$。当NH_2和脂肪族C原子相连时,其碱性足以从COOH上获得H^+。

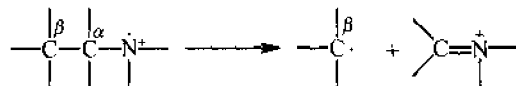
3. 硝化

为防止胺被HNO_3氧化和$C_6H_5NH_3^+$发生间位取代,需要先将胺乙酰化。

苯胺 $\xrightarrow{(CH_3CO)_2O}$ 乙酰苯胺($NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$) $\xrightarrow{HNO_3,H_2SO_4}$ p-硝基乙酰苯胺 $\xrightarrow[加热]{OH^-}$ p-硝基苯胺

18.6 光谱性质

N—H 伸缩振动频率和 NH_2 的弯曲振动频率分别位于 IR 图谱中 3050～3550cm^{-1} 和 1600～1640 cm^{-1} 区域。在 N—H 伸缩振动区域，1°胺和未取代的酰胺具有一对吸收峰，对应对称伸缩振动和非对称伸缩振动。在 NMR 图谱中，胺类的 N—H 质子信号位于较宽的范围内（$\delta=1\sim5$ppm），而且通常为宽峰。酰胺的 N—H 质子信号位于 $\delta=5\sim8$ppm，峰可能更宽。胺类的质谱和醇相似，发生 α,β 断裂。

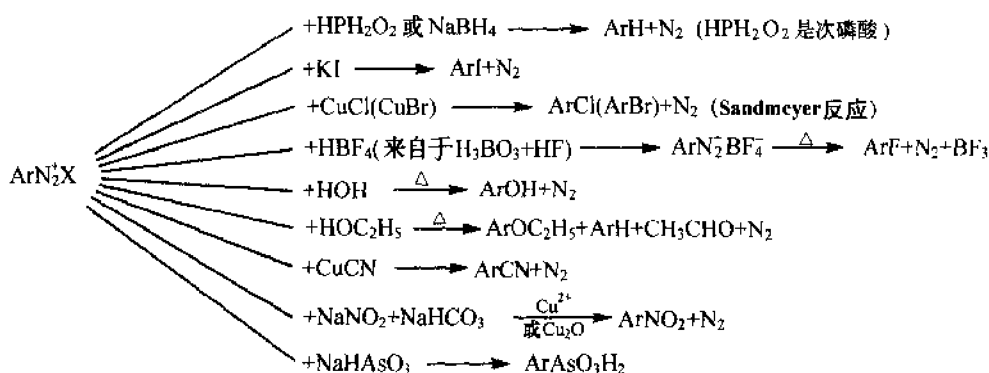


问题 18.30 利用 IR 图谱区分 1°、2°和 3°胺。

解 ☞ 1°胺有两个 N—H 伸缩振动吸收带；2°胺只有一个 N—H 伸缩振动吸收带；3°胺无 N—H 伸缩振动吸收带。

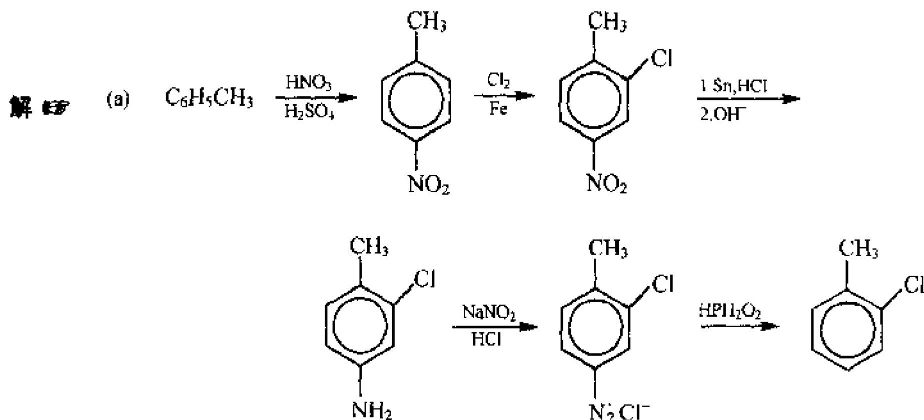
18.7 芳香族重氮盐的反应

取代反应

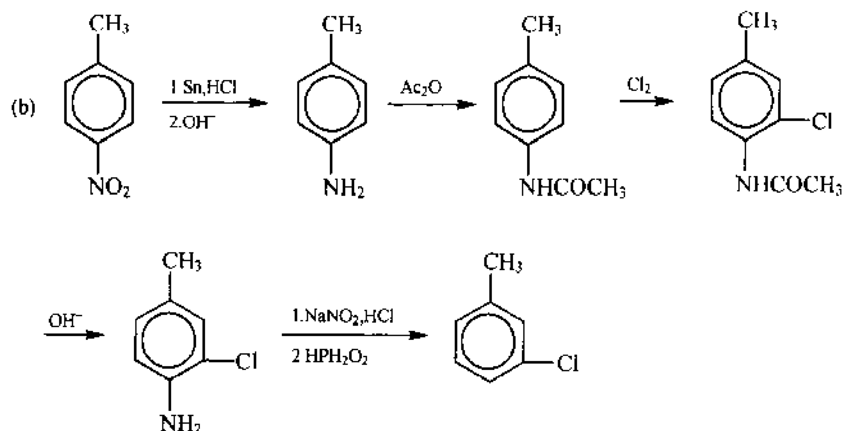


问题 18.31 由苯、甲苯和其他需要的试剂经过重氮盐合成下列化合物（不必重复合成中间产物）：(a) *o*-氯甲苯；(b) *m*-氯甲苯；(c) 1,3,5-三溴苯；(d) *m*-溴氯苯；(e) *p*-碘甲苯；(f) *p*-二硝基苯；(g) *p*-氰基苯甲酸。

解 ☞ (a)

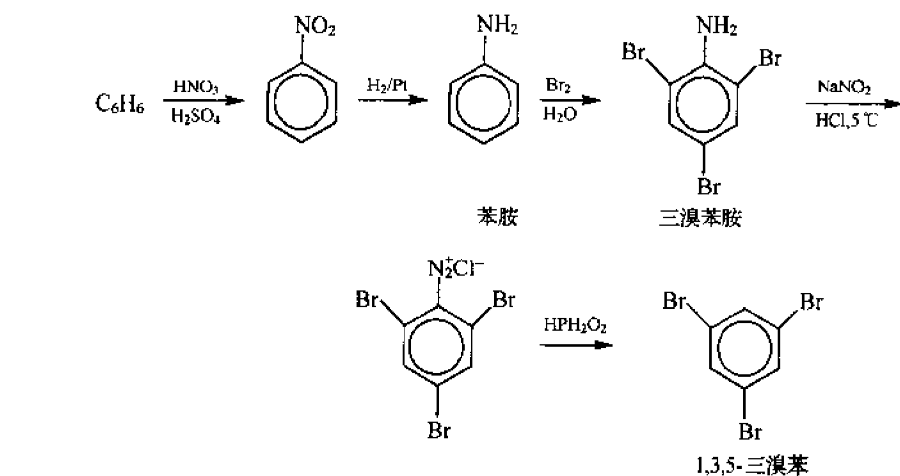


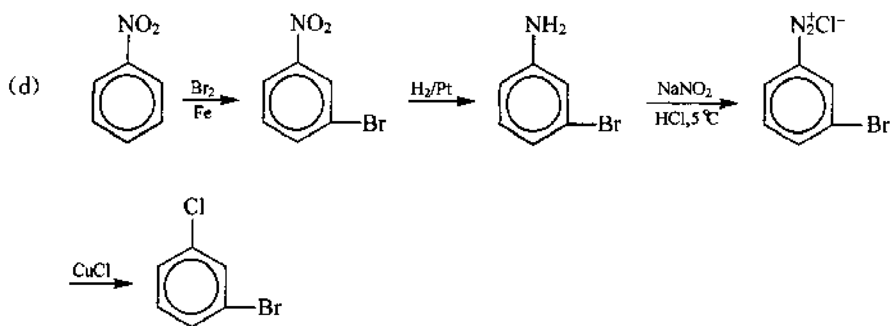
引入—NO_2 是为了保护对位，它又有间位定位作用，所以氯化只能发生在 CH_3 的邻位。

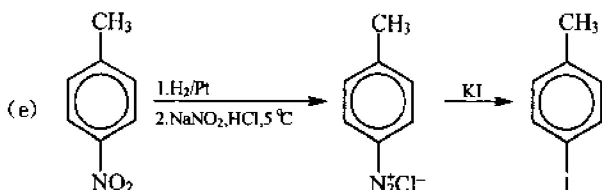


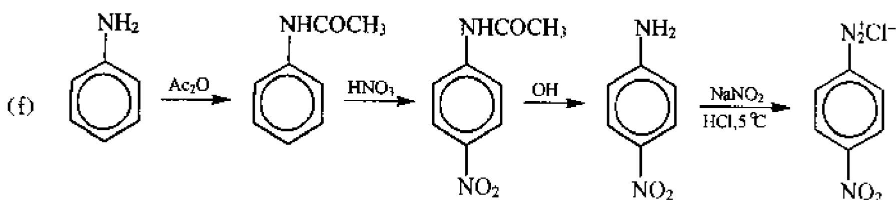
引入乙酰化的—NH_2 是为了使氯原子进入氨基的邻位，甲基的间位；反应完成后再将 NH_2 脱去。

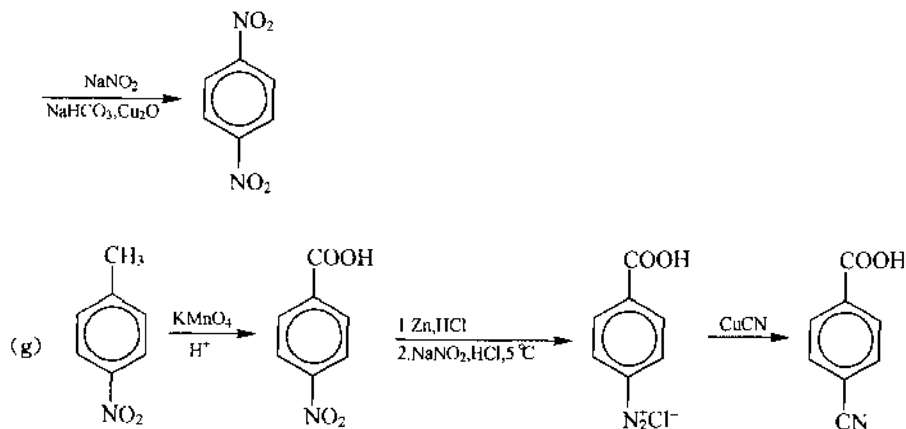
(c) 苯胺的溴化反应很快，直接得到三溴化产物，然后脱去氨基。





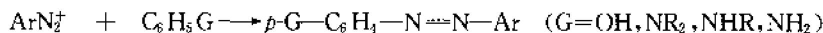






偶合反应：二芳基偶氮化合物 Ar—N=N—Ar′的生成

芳基重氮阳离子 ArN_2^+，是一种弱的亲电试剂，然而它可以进攻带有活化基团的芳环，从而得到偶氮化合物，而不放出氮气。



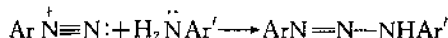
ArN_2^+ ＋ $C_6H_5G \longrightarrow p\text{-}G—C_6H_4—N=N—Ar$ （G=OH，NR_2，NHR，NH_2）

弱亲电试剂　强活化的芳环　　偶氮化合物　　　　（供电子基）

主要是对位

问题 18.32　解释偶合反应中所使用的下列条件：(a)芳胺重氮化过程中加入过量无机酸；(b)与 $ArNH_2$ 进行偶合时介质为弱酸性；(c)与 ArOH 偶合时，介质为弱碱性溶液。

解 ☞　(a) 酸使 $Ar'NH_2$ 转变为盐，从而阻止偶合反应：



$$Ar\overset{+}{N}\equiv N:+H_2\ddot{N}Ar'\longrightarrow ArN=N—NHAr'$$

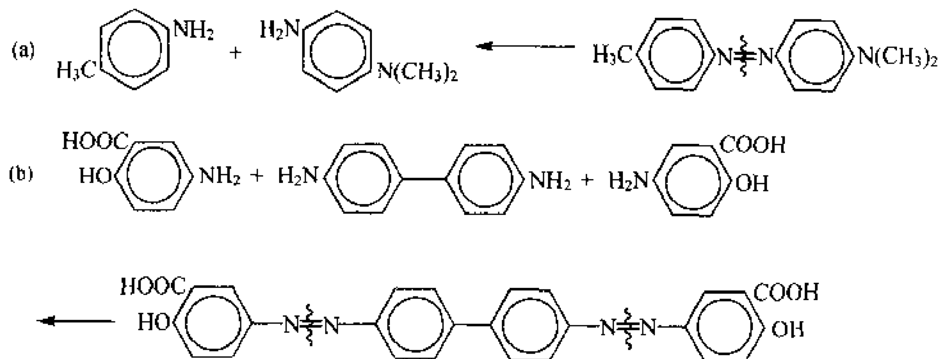
(b)在强碱性条件下不是发生偶合反应，而是 $Ar\overset{+}{N}\equiv N$ 和 OH^- 反应生成重氮酸 Ar—N≡N—OH，它继续反应生成重氮酸盐，$Ar—N\equiv N—O^-$；它们都不发生偶合。强酸使 $ArNH_2$ 转变为 $ArNH_3^+$，从而使其芳环钝化，不发生偶合反应。研究发现在温和的酸性溶液中胺的偶合反应很快。

(c) 在强酸性条件下，ArOH 的离子化受到抑制，因此活性基团 ArO^- 的浓度降低。在弱碱性条件下，可生成 ArO^-，而不会生成 ArN≡N—OH。

偶氮化合物很容易发生还原断裂生成芳香族 1°胺。

问题 18.33　推断偶氮化合物的结构。该化合物用 $SnCl_2$ 还原可以得到下列芳胺：(a)对甲苯胺和对氨基-N,N-二甲基苯胺；(b)1mol 4,4′-二氨基联苯和 2mol 2-羟基-5-氨基苯甲酸。

解 ☞　NH_2 来源于偶氮键的断裂。



18.8 胺化学小结

制备　　　　　　　　　　　　性质

1. 脂肪胺

(a) 伯胺

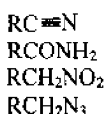
S_N2 烷基化反应：

氨 RCH_2X+NH_3

酰亚胺 $o\text{-}C_6H_4(CO)_2N^-K^+$ + RCH_2X

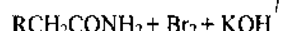
还原：

$RC\equiv N$, $RCONH_2$, RCH_2NO_2, RCH_2N_3 $\xrightarrow{:H^-}$ RCH_2NH_2

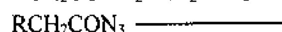


重排：

$RCH_2CONH_2+Br_2+KOH \xrightarrow{\Delta} RCH_2NH_2$



$RCH_2CON_3 \longrightarrow RCH_2NH_2$



$RCH_2CONHOH+H^+ \longrightarrow RCH_2NH_2$

1. 碱性

$+HOH \longrightarrow RCH_2NH_3^+OH^-$

$+HX \longrightarrow RCH_2NH_3^+X^-$

$+BF_3 \longrightarrow RCH_2NH_2BF_3$

2. 金属正离子

$+Ag^+ \longrightarrow Ag(RCH_2NH_2)_2^+$

$+Cu^{2+} \longrightarrow Cu(RCH_2NH_2)_4^{2+}$

3. 酸性

$+K \longrightarrow RCH_2NH^-K^+ + \frac{1}{2}H_2$

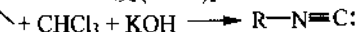
$+R'MgX \longrightarrow RCH_2NHMgX+R'H$

4. 亲电中心

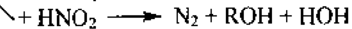
$+R'CH{=}O \longrightarrow R'CH{=}NCH_2R$

$+R'COX$ 或 $(R'CO)_2O \longrightarrow R'CONHCH_2R$

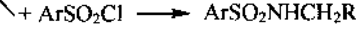
$+CHCl_3+KOH \longrightarrow R{-}N{\equiv}C{:}$



$+HNO_2 \longrightarrow N_2+ROH+HOH$



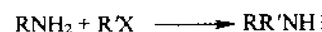
$+ArSO_2Cl \longrightarrow ArSO_2NHCH_2R$



(b) 仲胺

烷基化：

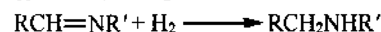
$RNH_2+R'X \longrightarrow RR'NH$



还原：

$R{-}N{\equiv}C{:}+H_2 \longrightarrow RNHCH_3$

$RCH{=}NR'+H_2 \longrightarrow RCH_2NHR'$

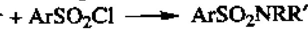


1. 亲电中心

$+R'COX$ 或 $(R'CO)_2O \longrightarrow R'CONHRR'$

$+HNO_2 \longrightarrow RR'N{-}NO$

$+ArSO_2Cl \longrightarrow ArSO_2NRR'$



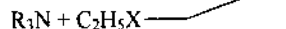
(c) 叔胺

烷基化：

$3RX+NH_3 \longrightarrow R_3N$

(d) 季铵

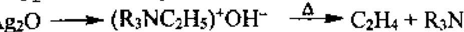
$R_3N+C_2H_5X \longrightarrow (R_3N{-}C_2H_5)^+X^-$



R_3N: $+RX \longrightarrow R_4N^+X^-$

$+O_2^{2-} \longrightarrow R_3N{-}O$

$(R_3N{-}C_2H_5)^+X^-$ $+Ag_2O \longrightarrow (R_3NC_2H_5)^+OH^- \xrightarrow{\Delta} C_2H_4+R_3N$

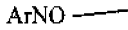


2. 芳胺

(a) 伯胺

还原：

$ArNO_2$, $ArNO$, $ArNHOH$, $ArN{=}NAr$, $ArNHNHAr$ $\xrightarrow[Sn, HCl]{H_2 \text{或}}$ $ArNH_2$



$ArNH_2$:

$+RX \longrightarrow ArNHR \longrightarrow ArNR_2 \longrightarrow ArNR_3^+X$

$+RCOX, (RCO)_2O \longrightarrow RCONHAr$

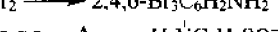
$+HNO_2 \xrightarrow{HX} ArN_2^+X^-$

$+RCH{=}O \longrightarrow RCH{=}NAr$

$PhNH_2$:

$+Br_2 \longrightarrow 2,4,6\text{-}Br_3C_6H_2NH_2$

$+H_2SO_4 \xrightarrow{\Delta} p\text{-}H_3\overset{+}{N}C_6H_4SO_3^-$



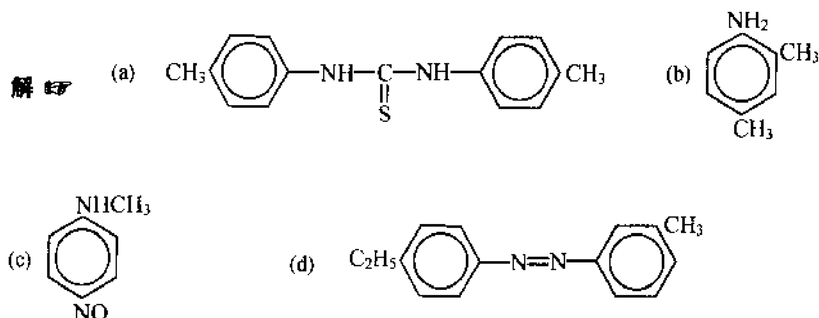
(b) 仲胺

$ArNH_2+RX \longrightarrow ArNHR \xrightarrow{HNO_2} ArNR(NO)$

补充问题

问题 18.34　写出下列化合物的结构式：(a) N,N'-二对甲苯基硫脲；(b) 2,4-二甲基苯胺；(c) N-甲基对亚硝基苯胺；(d) 4-乙基-3′-甲基偶氮苯。

解 ☞

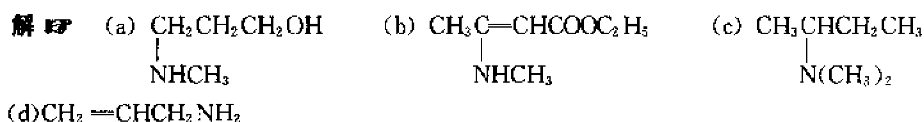


问题 18.35　给下列化合物命名：(a) $C_6H_5CH_2CH_2CH_2NH_2$；(b) $CH_3NHCH_2CH_3$；(c) $NH_2CH_2CH_2CH(NH_2)CH_3$；(d) $NH_2CH_2CH_2OH$；(e) $(CH_3)_3CNHC(CH_3)_3$；(f) $NH_2CH_2CH_2NH_2$；(g) p-$C_6H_4(NH_2)_2$。

解 ☞　(a) 2-苯基-1-氨基乙烷或β-苯基乙胺；(b) 甲基乙基胺；(c) 1,3-二氨基丁烷；(d) 2-氨基乙醇；(e) 二叔丁基胺；(f) 1,2-乙二胺或乙二胺；(g) 对苯二胺或 1,4-苯二胺。

问题 18.36　写出下列化合物的结构式：(a) 3-(N-甲基氨基)-1-丙醇；(b) 3-(N-甲基氨基)-2-丁烯酸乙酯；(c) 2-(N,N-二甲基氨基)丁烷；(d) 烯丙基胺。

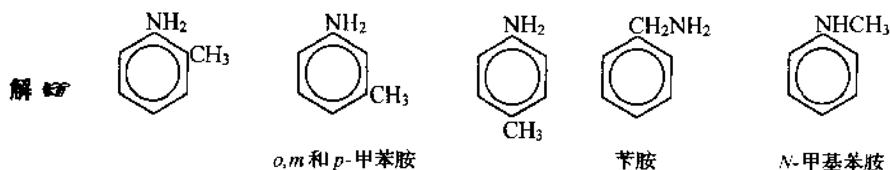
解 ☞



(d) $CH_2=CHCH_2NH_2$

问题 18.37　写出分子式为 C_7H_9N 的五种芳胺的结构式和名称。

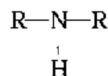
解 ☞



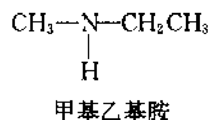
o,*m* 和 *p*-甲苯胺　　苄胺　　*N*-甲基苯胺

问题 18.38　化合物 C_3H_9N 为 2°胺，试推断其结构。

解 ☞　因为该化合物为 2°胺，氮原子上一定有两个取代基 R 和一个 H 原子：



从分子式中减去 N—H，我们得到 C_3H_8，它必须能分成两个 R 基团。因此这两个基团只能是甲基和乙基。该化合物为：



甲基乙基胺

问题 18.39　写出下列反应产物：
(a) C_3H_5Br + 过量 NH_3；(b) 丙烯腈 + H_2/Pt；(c) n-丁酰胺 + Br_2 + KOH；(d) 二甲基胺 + HNO_2；(e) 乙胺 + $CHCl_3$ + KOH。

解 ☞　(a) $CH_3CH_2NH_2$　(b) $CH_3CH_2CH_2NH_2$　(c) $CH_3CH_2CH_2NH_2$　(d) $Me_2NN=O$

(e) $CH_3CH_2\overset{+}{N}\equiv\overset{-}{C}$:

问题 18.40　给出正丙胺和下列物质反应的反应产物：(a) $PhSO_2Cl$；(b) 过量 $CH_3CH_2CH_2Cl$；(c) 氯苯；(d) 过量 CH_3I，然后加入 Ag_2O，加热。

解 ☞ (a) N-(正丙基)苯磺酰胺，$PhSO_2NHCH_2CH_2CH_3$；(b)四正丙基氯化铵；(c) 不反应；(d) 丙烯和三甲基胺。

问题 18.41 给出下列化合物发生催化氢化的反应产物：(a)丙酮肟；(b)1,3-二氰基丙烷；(c) 丙醛和甲胺的反应产物。

解 ☞ (a)异丙胺；(b)1,5-二氨基戊烷；(c) $CH_3CH_2CH_2NHCH_3$。

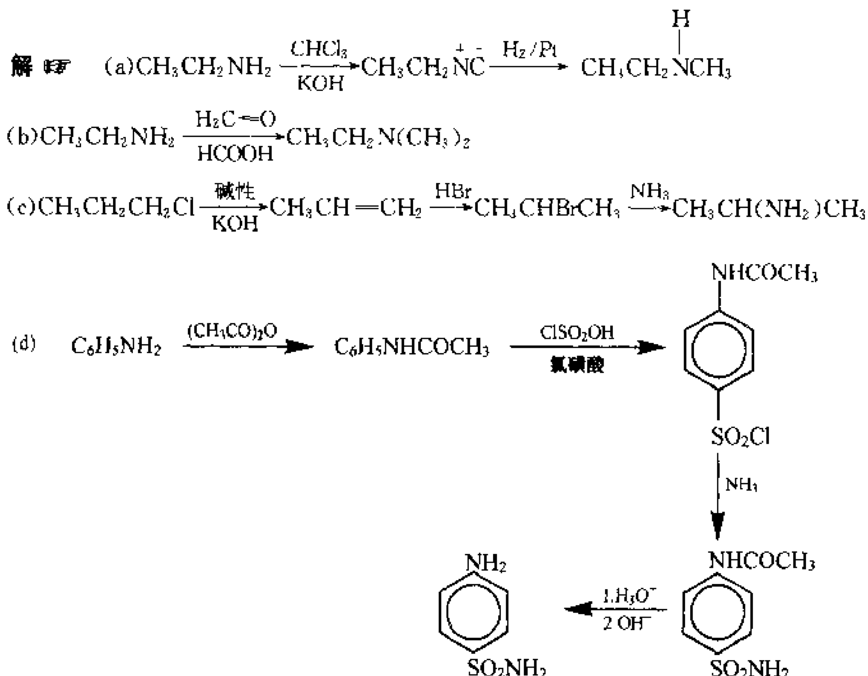
问题 18.42 写出下列合成的反应步骤：

(a) 乙胺⟶甲基乙基胺

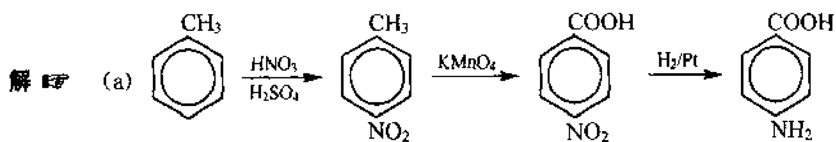
(b) 乙胺⟶二甲基乙胺

(c) 正丙基氯⟶异丙胺

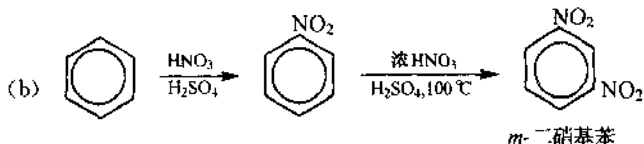
(d) 苯胺⟶对氨基苯磺酰胺

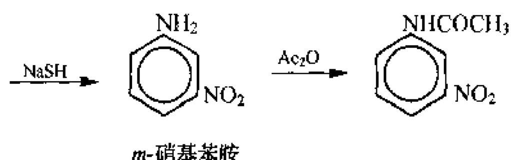


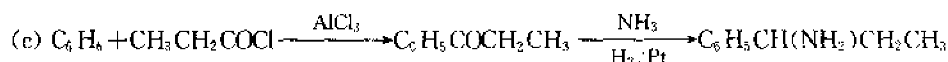
问题 18.43 写出由 C_6H_6，$C_6H_5CH_3$ 及任何容易得到的脂肪族化合物合成下列物质的反应步骤：(a)对氨基苯甲酸；(b)*m*-硝基乙酰苯胺；(c)1-氨基-1-苯基丙烷；(d)4-氨基-2-氯甲苯。

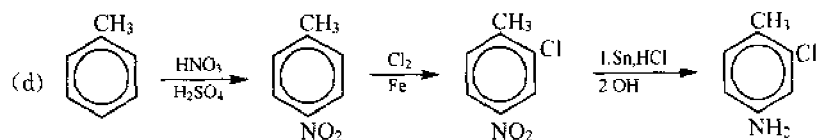


当芳环连接有钝化基团(NO_2)而不是活化基团(NH_2)时，芳环的侧链可以被氧化。

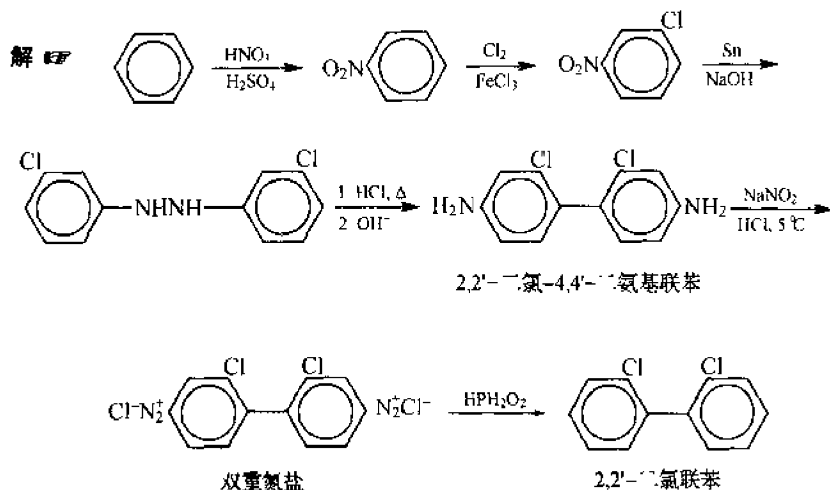








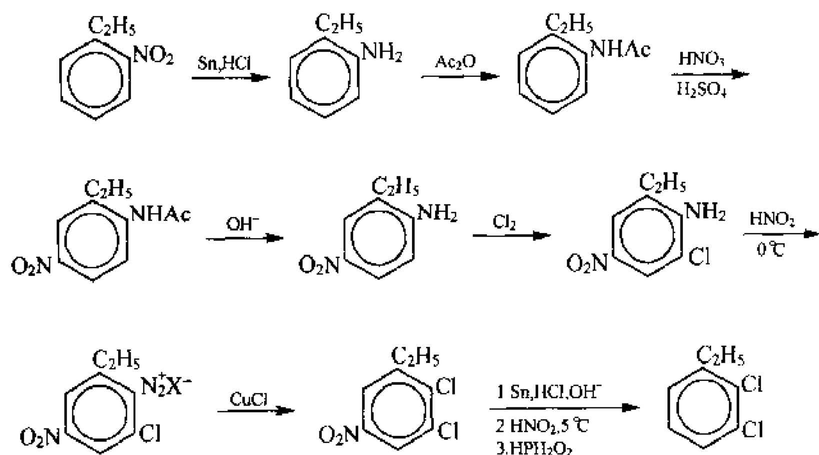
问题 18.44　利用联苯胺重排反应，由苯和无机试剂合成 2,2′-二氯联苯。



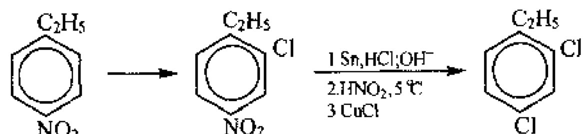
问题 18.45　由 *o*-或 *p*-硝基乙苯和任何无机试剂合成二氯乙苯的 6 种异构体。不必重复合成中间体。

解　硝基可用作保护基团，其转化过程如下：$-NO_2 \longrightarrow -NH_2 \longrightarrow -N_2^+ \longrightarrow -H$；也可以作为 Cl 原子的引入源，即$-N_2^+ \longrightarrow -Cl$；或转化为—NHAc，其定位作用优先于乙基。

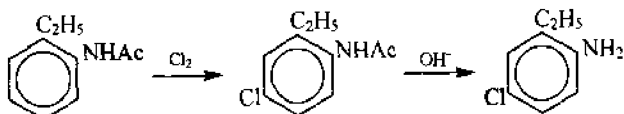
(i) 2,3-二氯乙苯

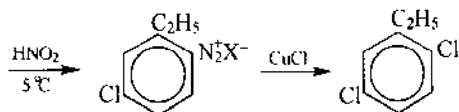


(ii) 2,4-二氯乙苯

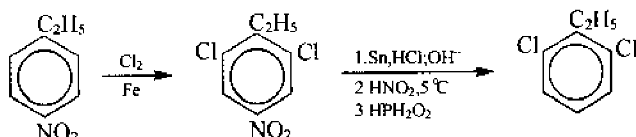


(iii) 2,5-二氯乙苯

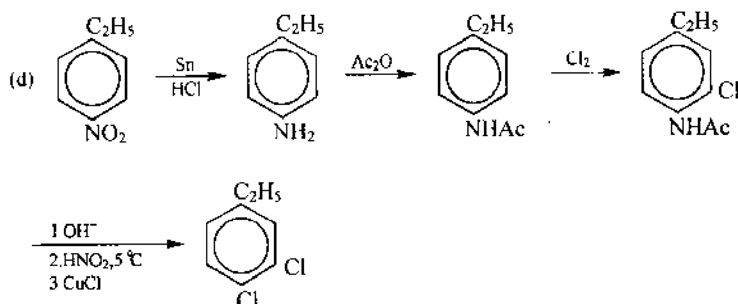




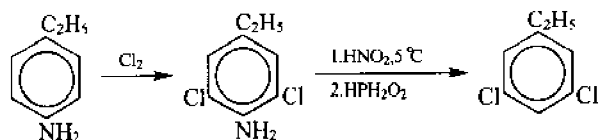
(iv) 2,6-二氯乙苯



(v) 3,4-二氯乙苯

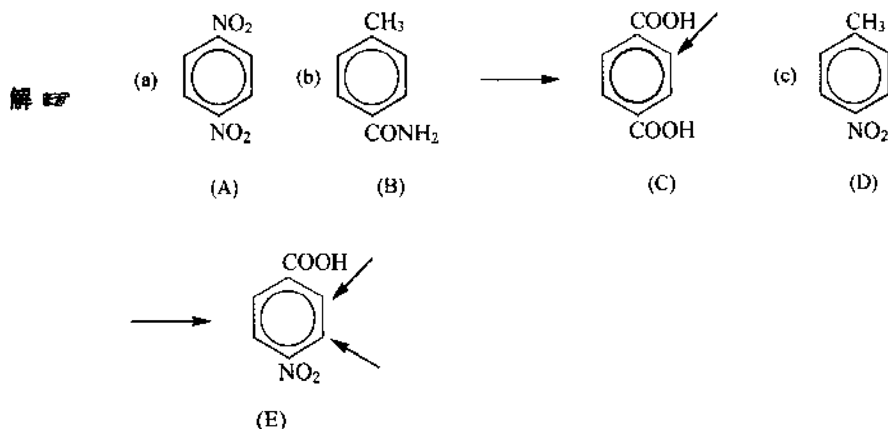


(vi) 3,5-二氯乙苯



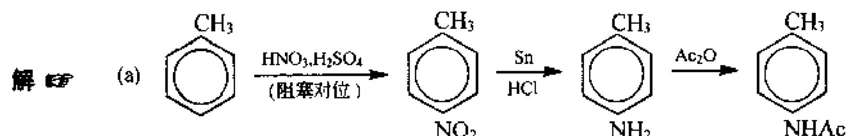
问题 18.46 推断下列化合物的可能结构：(a)化合物(A)，$C_6H_4N_2O_4$，不溶于稀酸和稀碱，而且偶极矩为零；(b)化合物(B)，C_8H_9NO，不溶于稀酸和稀碱。在 H_2SO_4 中化合物(B)在高锰酸钾作用下可以转变为化合物(C)，(C)不含氮原子，可溶于碳酸氢钠水溶液，只有一种一硝基取代产物。(c) 化合物(D)，$C_7H_7NO_2$，可以发生剧烈的氧化反应生成化合物(E)，$C_7H_5NO_4$，(E)可溶于稀的碳酸氢钠水溶液，有两种一氯异构体。

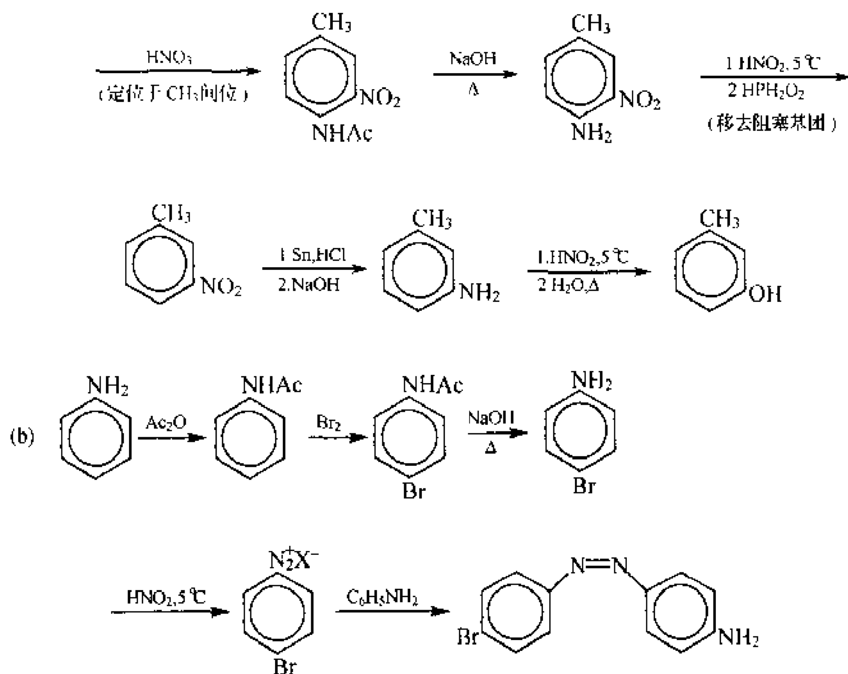
解 ☞

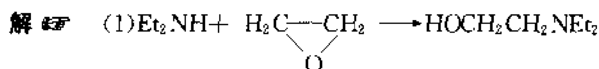


问题 18.47 写出下列合成的反应过程，可以使用任何脂肪族化合物和无机试剂。(a)由甲苯合成 *m*-$HOC_6H_4CH_3$；(b) 由苯胺合成 4-溴-4′-氨基偶氮苯。

解 ☞

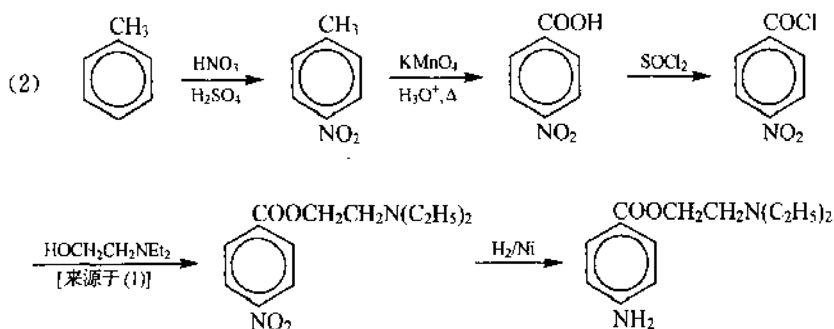






问题 18.48 由甲苯和任何不超过 4 个碳原子的脂肪族化合物合成普鲁卡因，p-$H_2NC_6H_4COOCH_2CH_2NEt_2$。

解 (1)$Et_2NH +$ 环氧乙烷 $\longrightarrow HOCH_2CH_2NEt_2$



问题 18.49 某具有光学活性的胺发生完全甲基化，然后进行 Hofmann 消除，所得烯烃进行臭氧化并水解得到等摩尔的甲醛和丁醛。试推断其结构。

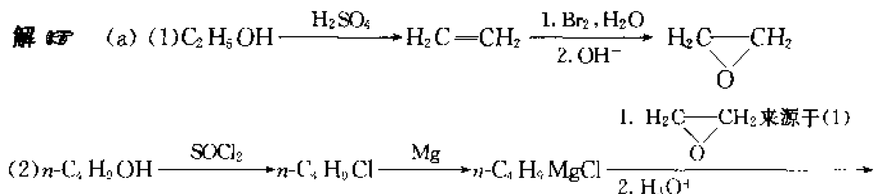
解 降解生成的烯烃为 1-戊烯，$CH_2=CHCH_2CH_2CH_3$（$H_2C=O$ $O=CHCH_2CH_2CH_3$）。又知这种胺具有手性，所以其结构为 $CH_3CH(NH_2)CH_2CH_2CH_3$。另一种可能是 $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$，但它无手性。

问题 18.50 画出定量分离非水溶性混合物：甲苯(A)、N,N-二甲基苯胺(B)、氯苯(C)、对甲酚(D)、苯甲酸(E)的流程图。

解 见图 18-4。

问题 18.51 利用不超过 4 个碳原子的醇、环己醇及任何溶剂和无机试剂合成下列化合物：(a)正己胺；(b)三乙基胺 N 氧化物；(c)4-(N-甲基氨基)庚烷；(d)环己基二甲基胺；(e)环戊基胺；(f)6-氨基己酸。

解 (a) (1)$C_2H_5OH \xrightarrow{H_2SO_4} H_2C=CH_2 \xrightarrow[2.\ OH^-]{1.\ Br_2,\ H_2O}$ 环氧乙烷



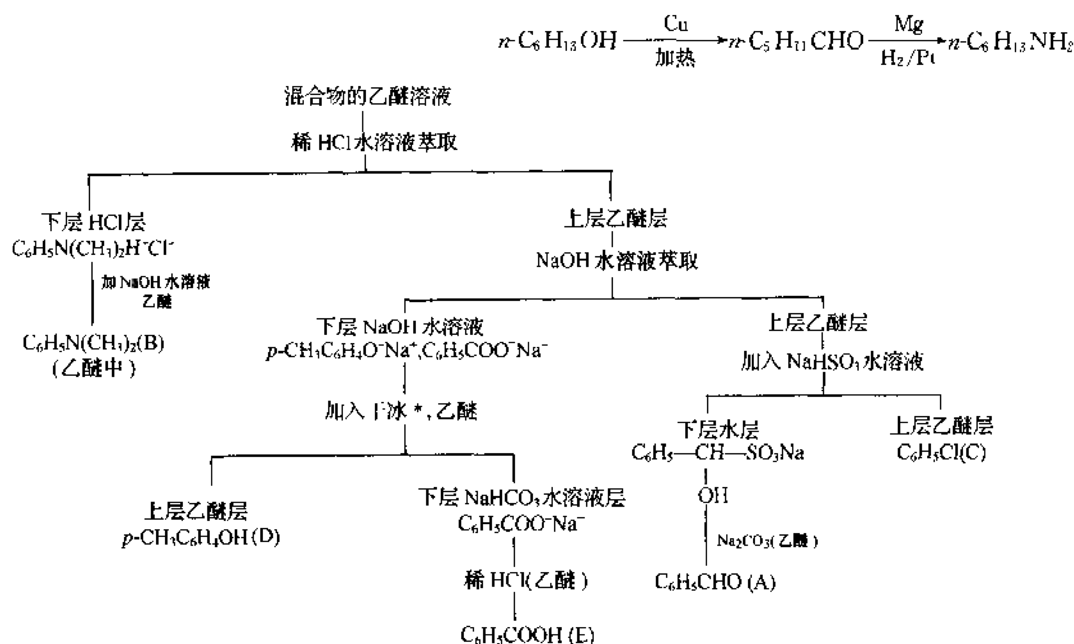
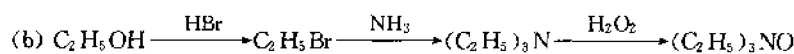
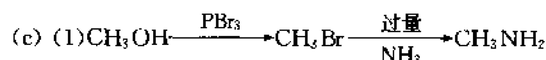
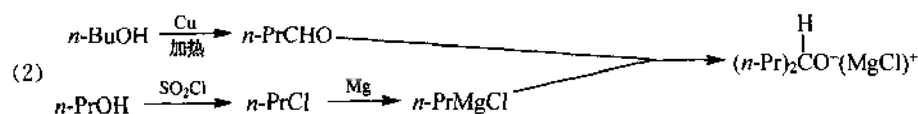


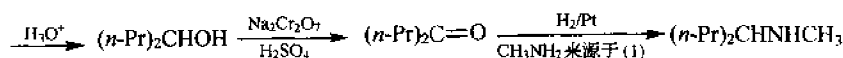
图 18-4

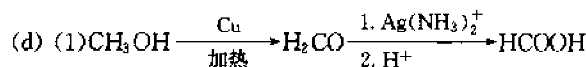
* $NaOH+CO_2$ 生成 $NaHCO_3$，这时羧酸可溶解，而苯酚不溶。

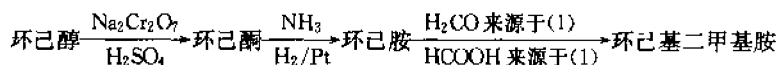


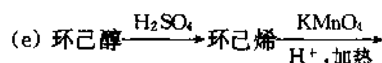


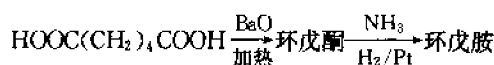


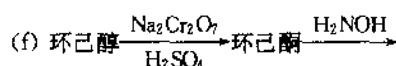


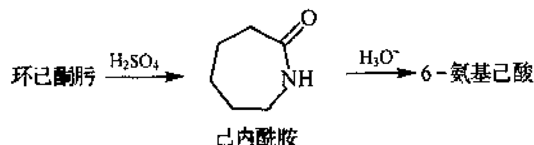












[见问题 18.12(c)]

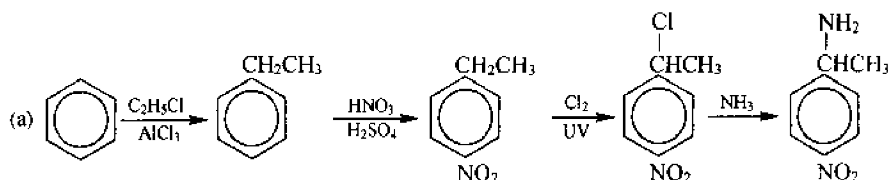
问题 18.52 利用简单、快速的试管测试反应，区别下列各组化合物：(a) $CH_3CONHC_6H_5$ 和 $C_6H_5CONH_2$；(b) $C_2H_5NH_3^+Cl^-$ 和 p-$ClC_6H_4NH_2$；(c) $(CH_3)_4N^+\ OH^-$ 和 $(CH_3)_2NHCH_2OH$；(d) p-$CH_3COC_6H_4NH_2$ 和 $CH_3CONHC_6H_5$。

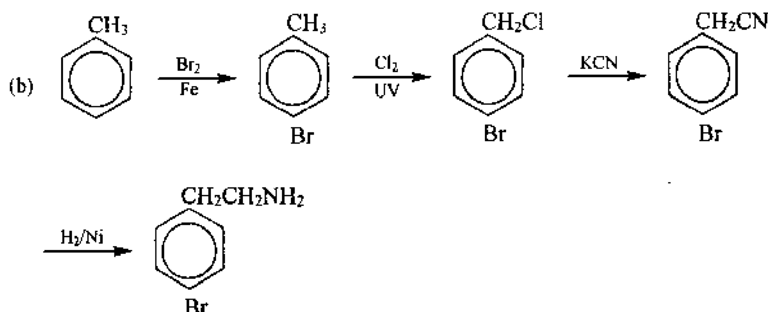
解 ☞ (a) 用热的 NaOH 溶液，只有 $C_6H_5CONH_2$ 放出 NH_3；(b) 用 $AgNO_3$ 溶液，

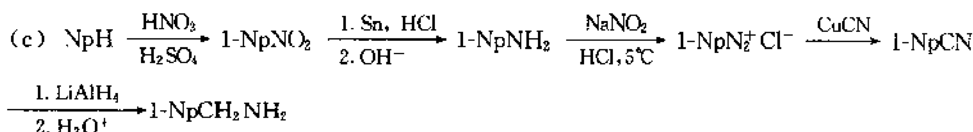
$C_6H_5NH_3^+Cl^-$ 将产生 AgCl 沉淀；(c) $(CH_3)_2NCH_2OH$ 可将 CrO_3 还原为绿色的 Cr^{3+}；$(CH_3)_4N^+OH^-$ 具有强碱性，可使石蕊变色；(d)冷的稀 HCl 可使 p-$CH_3COC_6H_4NH_2$ 溶解，而且它和 NaOI 作用，发生正的碘仿反应。

问题 18.53　由苯、甲苯、萘(NpH)及任何脂肪族化合物和无机试剂合成下列化合物：(a)α-(p-硝基苯基)乙胺；(b)β-(p-溴苯基)乙胺；(c)1-(α-氨基甲基)萘；(d)2-萘胺；(e)β-$NpCH_2NH_2$。

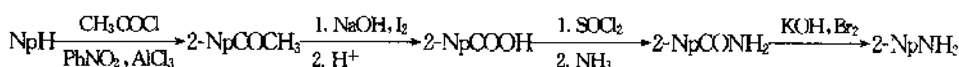
解 ☞

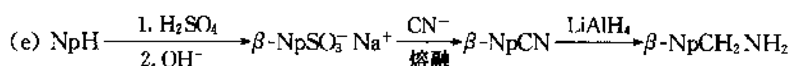






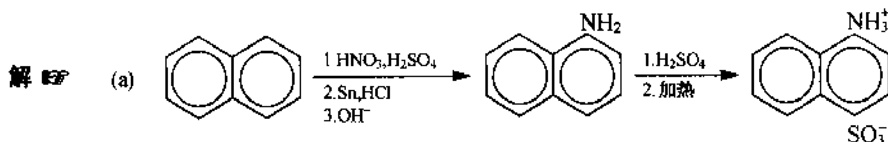
(d) 萘不能直接发生 β 位硝化

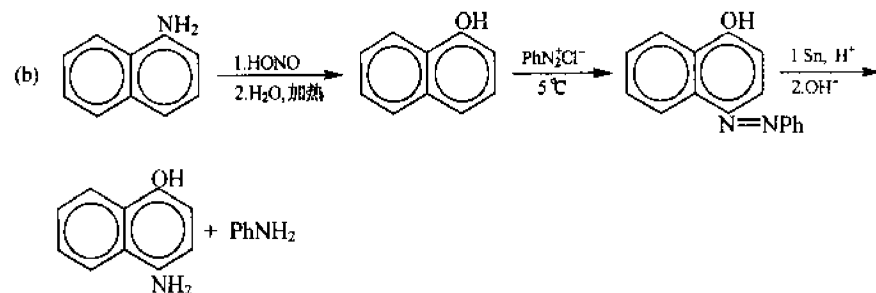


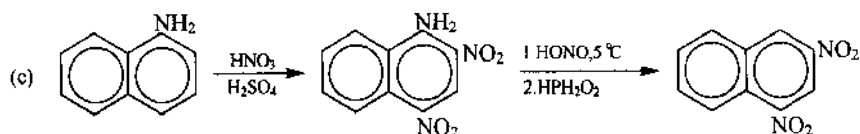


问题 18.54　由萘和任何其他试剂合成下列化合物：(a)对氨基萘磺酸(4-氨基-1-萘磺酸)；(b)4-氨基-1-萘酚；(c)1,3-二硝基萘；(d)1,4-二氨基萘；(e)1,2-二硝基萘。不必重复合成任何化合物。

解 ☞







(d) 1-萘胺(NH_2) $\xrightarrow{Ac_2O}$ 1-萘乙酰胺($NHCOCH_3$) $\xrightarrow{HNO_3}$ 4-硝基-1-萘乙酰胺($NHCOCH_3$, NO_2)

$\xrightarrow[2\ NaOH]{1.Sn,HCl}$ 1,4-萘二胺(NH_2, NH_2)

(e) 4-磺酸根-1-萘铵(NH_3^+, SO_3^-) $\xrightarrow{HNO_3}$ (NH_3^+, NO_2, SO_3^-) $\xrightarrow[\Delta]{50\%\ H_2SO_4}$ ($NH_3^+HSO_4^-$, NO_2)

—SO_3^-保护C^4位

$\xrightarrow{HONO,\ 0℃}$ ($N_2^+HSO_4^-$, NO_2) $\xrightarrow{NaNO_2}$ 1,2-二硝基萘(NO_2, NO_2)

问题 18.55 在 $C_6H_5NO_2$ 存在下，2mol $C_6H_5NH_2$ 和 1mol *p*-甲基胺反应生成三芳基甲烷，它和 PbO_2 反应然后酸化可得到副品红染料(碱性红 9)。写出反应步骤，并说明(a)$C_6H_5NO_2$，(b)PbO_2 和(c)HCl 的作用。

解 ☞ (a) 硝基苯可将 *p*-甲苯胺中的 CH_3 氧化为 CHO，醛的 O 原子和 2 分子 $C_6H_5NH_2$ 中的对位 H 原子一同发生消除，生成 *p*-三氨基三苯基甲烷(无色碱)。

$$H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH_3 \xrightarrow{PhNO_2} H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH{=}O$$

$$\xrightarrow{2PhNH_2} H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}CH(\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2)_2$$

(b) PbO_2 将三苯基甲烷氧化为三苯基甲醇。

$$\underset{\text{无色碱}}{(p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4)_3C\text{—}H} \xrightarrow{PbO_2} \underset{\text{有色碱}}{(p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4)_3C\text{—}OH}$$

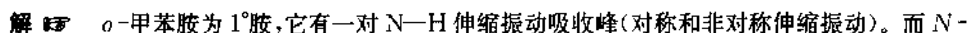
(c) HCl 使 OH 发生质子化，然后失去 H_2O，生成 Ar_3C^+，它的正电荷(+)可以离域到 3 个 N 原子上。电子的离域使得它可以吸收可见光而显色。

$$(p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4)_3C\text{—}OH \xrightarrow[-H_2O]{HCl} \underset{\text{染料}}{(p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4)_3C^+Cl^-}$$

$$\longleftrightarrow (p\text{-}H_2N\text{—}C_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}\overset{+}{N}H_2 + Cl^-$$

多种共振结构中的一种

问题 18.56 如何利用 IR 图谱区别 *N*-甲基苯胺和 *o*-甲苯胺？

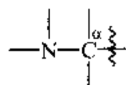


解 ☞ *o*-甲苯胺为 1°胺，它有一对 N—H 伸缩振动吸收峰(对称和非对称伸缩振动)。而 *N*-

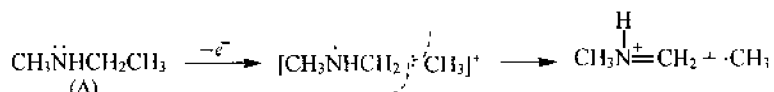
甲基苯胺为 2°胺，它只有一个 N—H 伸缩振动吸收峰。

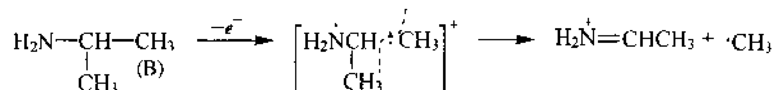
问题 18.57 A、B、D 和 E 四种胺的分子离子峰都为 $m/e=59$。它们的基峰分别为：A 和 B，$m/e=44$；D，$m/e=30$；E，$m/e=58$。请给出每种胺及基峰离子的结构。

解 ☞ 由于分子离子峰 $m/e=59$，所以分子式为 C_3H_9N。胺的裂解主要发生在 α 碳原子上，

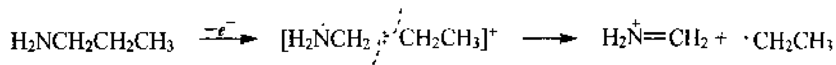


C—C 键通常比 C—H 键弱，更容易发生断裂。胺 A 和 B 都失去了一个 CH_3（$m=15$），$59-15=44$。这两种异构体为

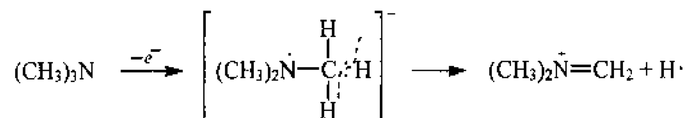




胺 D 失去一个 CH_2CH_3（$59-29=30$）：



胺 E 失去一个 H 原子（$59-1=58$）：



问题 18.58 化合物 C_3H_7NO 的 NMR 图谱如下：$\delta=6.5$ppm，宽的单峰（2 个 H）；$\delta=2.2$ppm，四重峰（2 个 H）；$\delta=1.2$ppm，三重峰（3 个 H）。试推断该化合物的结构。

解 ☞ 积分比 2∶2∶3 正好解释 7 个 H 原子。$\delta=2.2$ppm 和 $\delta=1.2$ppm 的吸收峰归属为 $—CH_2CH_3$ 上 H 原子的吸收峰，裂分情况也正好相符。该基团和 C═O 相连，可解释 CH_2 的 H 原子的化学位移 $\delta=2.2$ppm。宽的单峰 $\delta=6.5$ppm 归属为酰胺 H 原子。该化合物为丙酰胺 $CH_3CH_2CONH_2$。

问题 18.59 某化合物（$C_9H_{11}NO$）可溶于稀 HCl，对 Tollens 测试反应呈阳性。它的 IR 图谱中在 1695cm⁻¹ 处有一个强吸收带，但在 3300～3500 cm^{-1} 区域无吸收。质子去耦 ^{13}C 图谱给出 6 个吸收峰。而在 ^{13}C 耦合图谱中有：一个四重峰，两个单峰，三个双峰，其中一个双峰位于很低场。试推断该化合物结构。

解 ☞ 对 Tollens 测试反应呈阳性，1695cm^{-1} 处的吸收带及低场的双峰都和 CHO 相符合。有碱性和无 N—H 伸缩振动吸收，表明为 3°胺，$—N(CH_3)_2$（CH_3 给出四重峰）。不饱和度等于 5，表明有苯环和 C═O 存在，两个单峰表明苯环为二取代的。因为其他两个双峰一定对应苯环上的其他 4 个碳原子，所以存在两对等价的苯环 C 原子，而且两个取代基一定处于对位。该化合物为 *p*-二甲氨基苯甲醛 $(CH_3)_2NC_6H_4CHO$。

问题 18.60 *p*-甲基苯胺的重氮盐和青铜粉反应生成什么？

解 ☞ 4,4′-二甲基联苯（Gatterman 反应）。

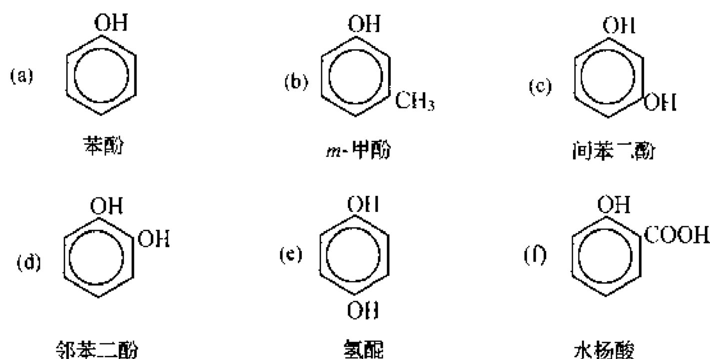
第19章 酚类化合物

19.1 概述

命名

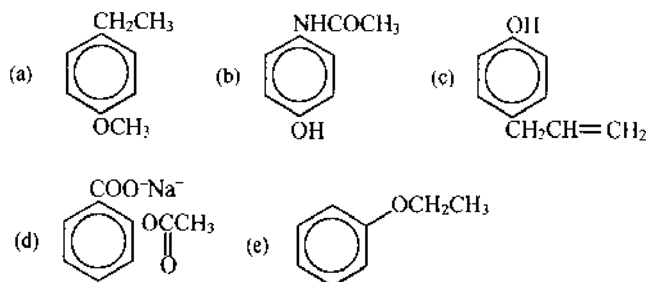
酚(PhOH)和醇(ROH)性质相似，但它们又有很大的区别，所以酚可作为单独的一类。

问题 19.1 用 IUPAC 命名法给下列酚命名：



解 ☞ (a)羟基苯；(b)m-羟基甲苯；(c)1,3-二羟基苯；(d)1,2-二羟基苯；(e)1,4-二羟基苯；(f)o-羟基苯甲酸。

问题 19.2 给下列化合物命名：

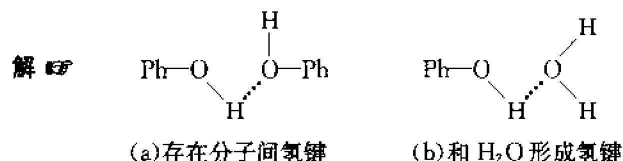


解 ☞ (a)p-甲氧基乙苯；(b)p-羟基乙酰苯胺；(c)p-烯丙基苯酚；(d)乙酰水杨酸钠(阿司匹林钠盐)；(e)乙氧基苯或苯乙醚。

物理性质

问题 19.3 和甲苯相比，苯酚具有以下特点：(a)熔点较高；(b)更易溶于水。试解释之。

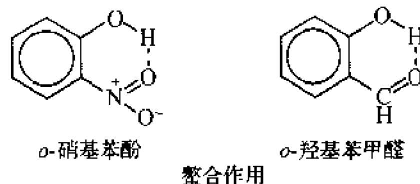
解 ☞



(a)存在分子间氢键　　(b)和 H_2O 形成氢键

问题 19.4 解释为什么 o-硝基苯酚和 o-羟基甲苯醛与它们相应的 m 或 p 位异构体相比具有较低的熔点及在水中溶解度降低。

解 ☞ 一些邻位取代苯酚可形成分子内氢键(螯合作用)，生成六元环。这阻止了它们与水形成氢键，故水溶性降低。这种螯合作用也使得它们分子间的氢键作用小于对位和间位异构体分子间的氢键作用，所以沸点降低。



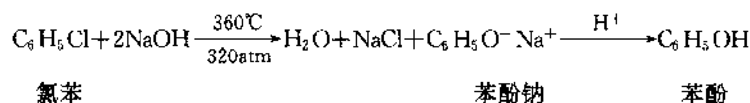
螯合作用

间位和对位异构体在水中的溶解度较大是由于它们可以和水分子通过氢键相互缔合。

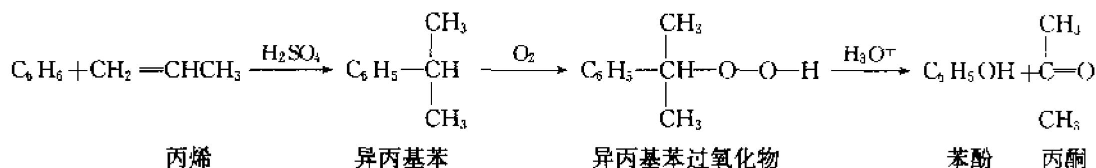
19.2 制备

工业制备方法

1. Dow 过程[通过苯机理(11.3 节)]

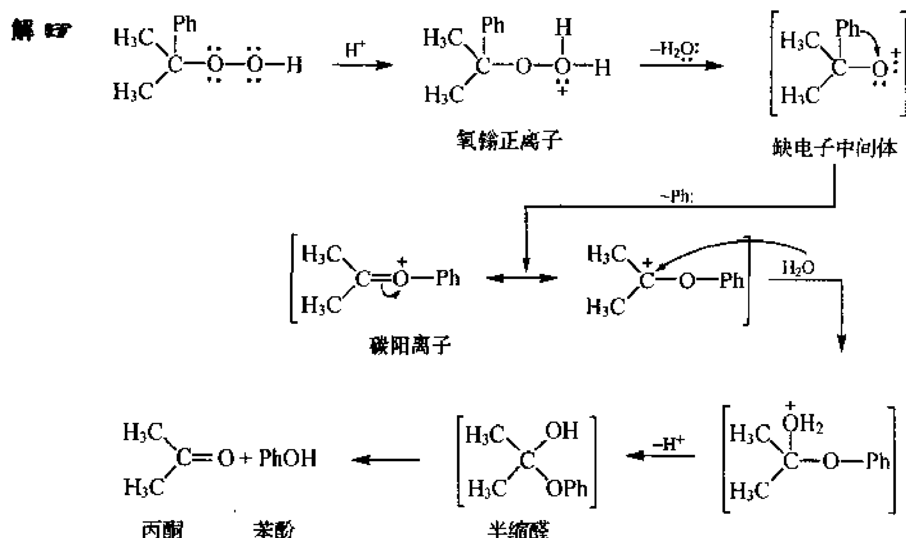


2. 由异丙基苯过氧化物制备



问题 19.5 给出异丙基苯过氧化物酸催化重排的反应机理。反应过程中生成了一个带缺电子 O 的中间体(像 R^+)。

解答



Ph 基重排和脱水可能是同时发生的。

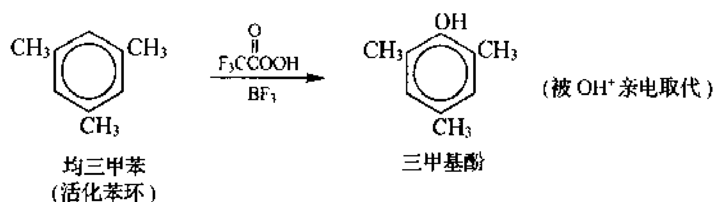
3. 芳基磺酸盐的碱熔

实验室制备方法

1. 重氮盐水解(18.7 节)

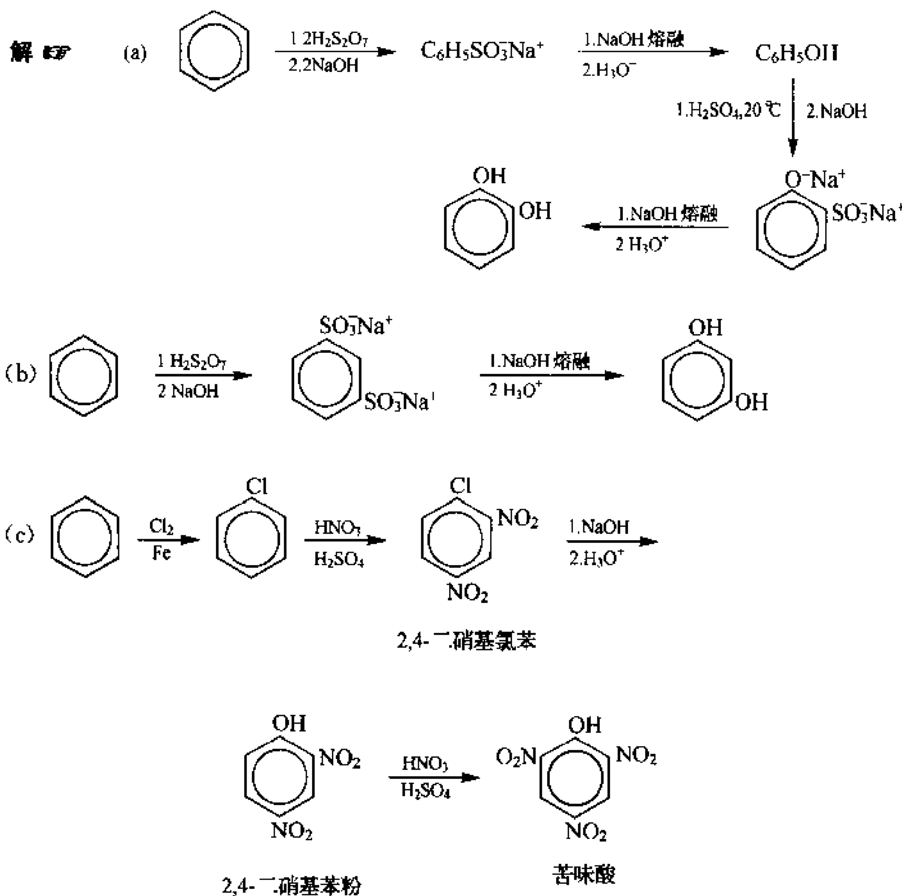
2. 硝基卤代芳烃的亲核取代(见 11.3 节)

3. 环氧化(用过氧化三氟乙酸 $F_3CCO—OOH$ 氧化)

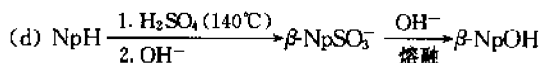


问题 19.6　写出工业上用苯、萘及无机试剂合成下列化合物的反应过程和所用试剂：(a)邻苯二酚；(b)间苯二酚；(c)苦味酸(2,4,6-三硝基苯酚)；(d)β-萘酚(β-NpOH)。

解 (a)

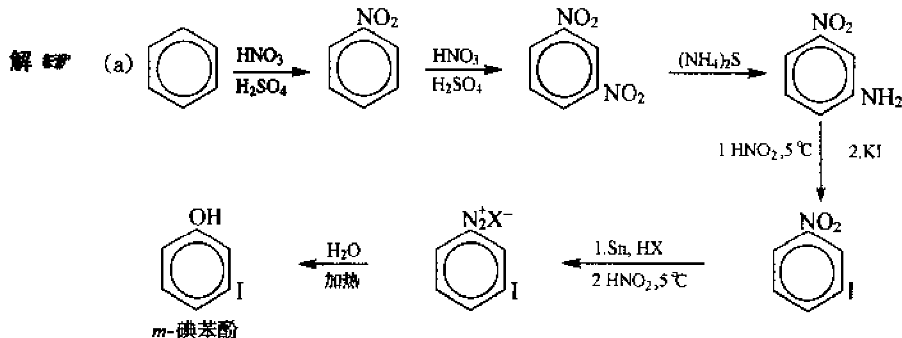


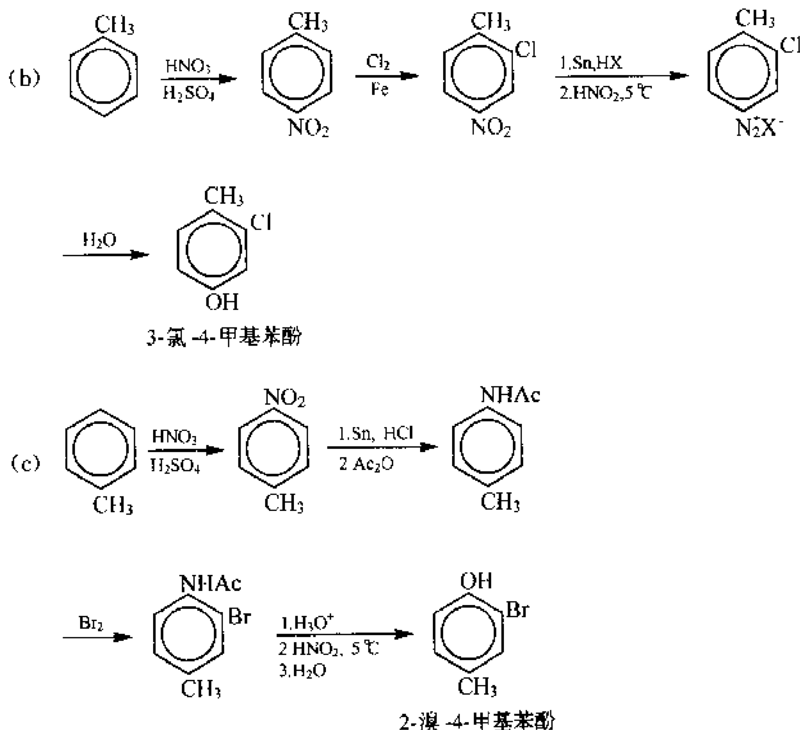
直接硝化苯酚将导致过度氧化，原料分解，因为 HNO_3 是很强的氧化剂，而 OH 又使苯环活化。



问题 19.7　提出实验室中可行的合成下列化合物的方法。原料为苯或甲苯及任何无机物或脂肪族化合物：(a)m-碘苯酚；(b)3-氯-4-甲基苯酚；(c)2-溴-4-甲基苯酚。

解 (a)



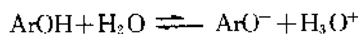


19.3 化学性质

酚 OH 基上 H 原子的反应

1. 酸性

苯酚是弱酸($pK_a=10$)：



$$ArOH+H_2O \rightleftharpoons ArO^- + H_3O^+$$

它们可和 NaOH 水溶液生成盐，但不能和 $NaHCO_3$ 水溶液反应。

问题 19.8 为什么 RCOOH 可溶于 $NaHCO_3$ 水溶液，但 PhOH 却不能？

解 ☞ 如果反应进行，在两种情况下，反应产物都将是碳酸($pK_a=6$)，它的酸性比苯酚强($pK_a=10$)，但比羧酸弱($pK_a=4.5$)。酸-碱平衡是向着生成弱酸和弱碱的方向移动。

$$RCOOH+HCO_3^- \rightleftharpoons RCOO^- + H_2CO_3$$

强酸₁　强碱₂　　弱碱₁　弱酸₂

$$ArOH+HCO_3^- \rightleftharpoons ArO^- + H_2CO_3$$

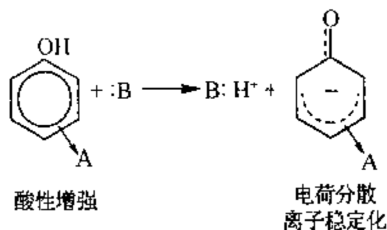
弱酸₂　弱碱₁　　强碱₂　强酸₁

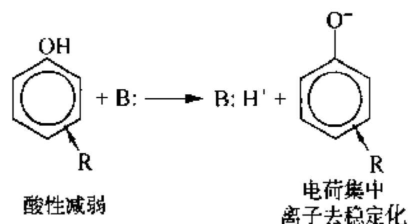
问题 19.9 (a)吸电子取代基和(b)供电子取代基对苯酚酸性有什么影响？

解 ☞ (a)吸电子取代基使负电荷分散，因此使 ArO^- 更加稳定，ArOH 酸性增强；(b)供电子取代基使 O 原子上的负电荷增加，ArO^- 的稳定性减弱，ArOH 的酸性减弱。

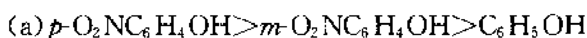
吸电子取代基　　　　供电子取代基

($-NO_2, -CN, -CHO, -COOH, -NR_3^+, -X$)　($-CH_3, -C_2H_5, -OR, -NR_2$)



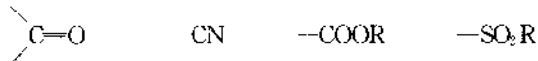


问题 19.10　用共振和诱导效应说明下列相对酸性顺序：


(a) $p\text{-}O_2NC_6H_4OH > m\text{-}O_2NC_6H_4OH > C_6H_5OH$

(b) $m\text{-}ClC_6H_4OH > p\text{-}ClC_6H_4OH > C_6H_5OH$

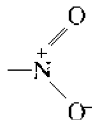
解 ☞　(a) $-NO_2$ 是吸电子基团，它使酸性增强。共振效应产生于硝基的对位和邻位，而且共振效应强于诱导效应，诱导效应产生于间位。属于这一类取代基的还有：



(b) Cl 具有吸电子诱导效应，这种诱导效应随着 Cl 和 OH 间的距离增大而减弱。间位相对对位来说，距离更近，所以 m-Cl 苯酚的酸性更强。属于这一类的取代基还有：F、Br、I、$^{+}NR_3$

问题 19.11　用数字 1～4 分别表示下列各组中化合物的相对酸性，其中 1 代表酸性最弱，4 代表酸性最强：(a) 苯酚，m-氯苯酚，m-硝基苯酚，m-甲苯酚；(b) 苯酚，苯甲酸，p-硝基苯酚，碳酸；(c) 苯酚，p-氯苯酚，p-硝基苯酚，p-甲酚；(d) 苯酚，o-硝基苯酚，m-硝基苯酚，p-硝基苯酚；(e) 苯酚，p-氯苯酚，2,4,6-三氯苯酚，2,4-二氯苯酚；(f) 苯酚、苄醇、苯磺酸、苯甲酸。

解 ☞　(a) 2，3，4，1。因为硝基的 N 原子上带有部分正电荷，它的吸电子诱导效应大于 Cl 原子。



(b) 1,4,2,3。

(c) 2,3,4,1。p-NO_2 的共振效应大于 p-Cl 的诱导效应。p-CH_3 为供电子基。

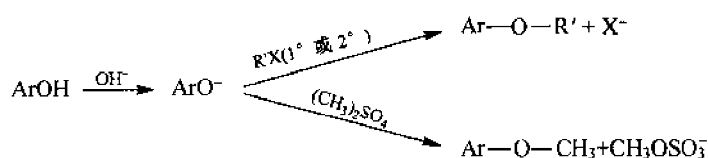
(d) 1,3,2,4。分子内氢键使得邻位异构体酸性小于对位异构体。

(e) 1,2,4,3。吸电子取代基数目增加，酸性增强。

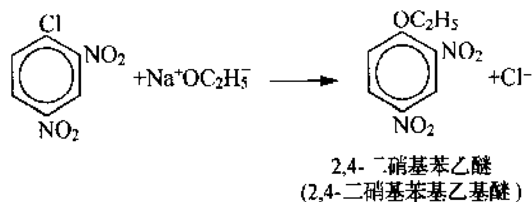
(f) 2,1,4,3。

反应生成醚

1. Williamson 合成



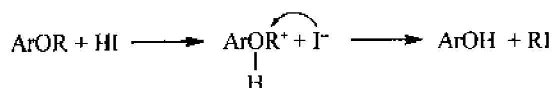
2. 芳香族亲核取代



2,4-二硝基苯乙醚
(2,4-二硝基苯基乙基醚)

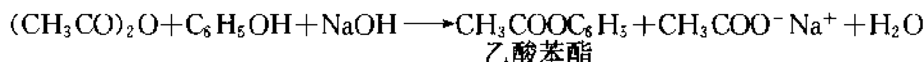
问题 19.12　为什么用 HI 分解芳醚 ArOR，只得到 ArOH 和 RI?

解 ☞　醚的镁离子的 S_N2 取代反应，只能发生在 R 基团的 C 原子上，而不能发生在芳环 Ar 的 C 原子上。

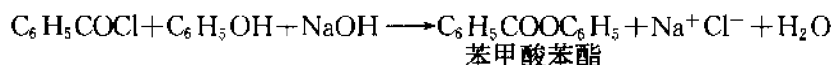


反应生成酯

苯基酯(RCOOAr)不能由 RCOOH 直接来制备。而在强碱存在下，酰氯或酸酐和 ArOH 反应可以得到苯基酯。



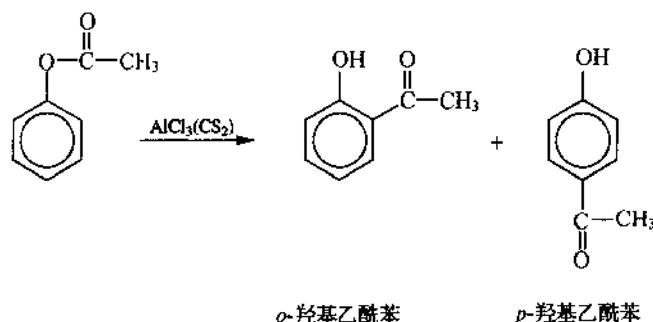
$$(CH_3CO)_2O + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{乙酸苯酯}}{CH_3COOC_6H_5} + CH_3COO^-Na^+ + H_2O$$



$$C_6H_5COCl + C_6H_5OH + NaOH \longrightarrow \underset{\text{苯甲酸苯酯}}{C_6H_5COOC_6H_5} + Na^+Cl^- + H_2O$$

OH^-使 ArOH 转变为亲核性更强的 ArO^-，同时可中和生成的酸。

问题 19.13 乙酸苯酯在 $AlCl_3$ 存在下，发生 **Fries 重排**，生成 *o* 和 *p* -羟基乙酰苯。利用邻位异构体在蒸气中的挥发性，已经将其从混合物中分离出来。

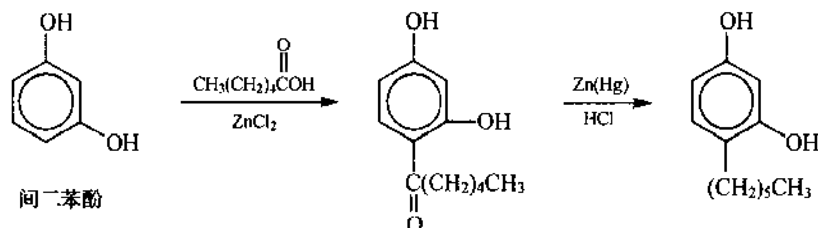


(a)解释为什么邻位异构体在蒸气中有挥发性而对位异构体则没有？(b)为什么在低温时以对位异构体为主，而在高温时以邻位异构体为主？(c)利用这一反应由间苯二酚，脂肪族化合物和必要的无机试剂合成防腐剂 4 - *n* -己基间苯二酚。

解 ☞ (a) 由于螯合作用，O—H···O═C(见问题 19.4)，邻位异构体具有较高的蒸气压。在对位异构体中，它和 H_2O 之间存在分子间氢键。

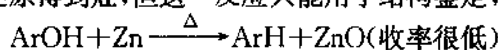
(b) 在 25℃时对位异构体为主要产物(动力学控制产物)，因为它的活化能 $\Delta H^{\ddagger}$ 较低，因此生成较快。其生成是可逆的，不像邻位异构体因螯合作用而稳定。虽然邻位异构体的活化能 $\Delta H^{\ddagger}$ 较高，但在 165℃时产物以邻位异构体为主，因为它更稳定(热力学控制产物)。

(c) 两个处于间位的 OH 基的活化作用相互加强，使得苯环的亲电取代反应能力更强，间苯二酚可以直接与 RCOOH 及 $ZnCl_2$ 发生 Friedel-Crafts 反应：



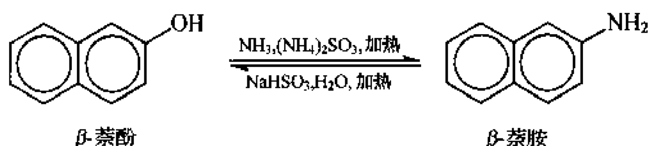
OH 基团的取代

酚类和卤代芳烃相似，其官能团很难发生取代。和 ROH 不同，酚类不能和 HX、$SOCl_2$ 或磷的卤化物反应。酚类还原得到烃，但这一反应只能用于结构鉴定，不能用于合成。



$$ArOH + Zn \xrightarrow{\Delta} ArH + ZnO(\text{收率很低})$$

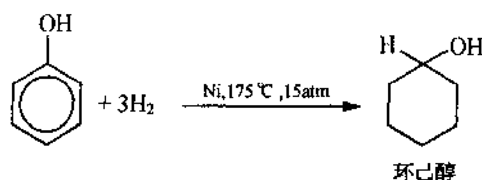
Bucherer 反应，萘的 β-NH_2 和 β-OH 相互转化



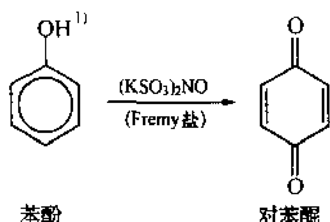
由于β-萘酚容易得到[见问题19.6(d)],这一反应是制备β-萘胺的好方法。

苯环的反应

1. 氢化

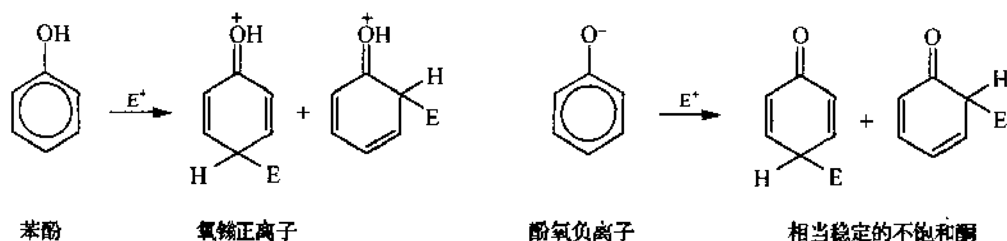


2. 氧化为醌



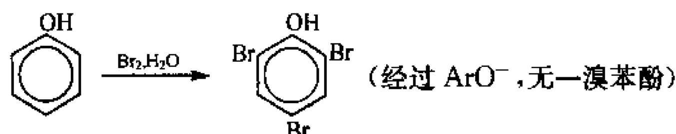
3. 亲电取代

—OH和—O^-(**酚氧负离子**)都是很强的活化基团和邻对位定位基。

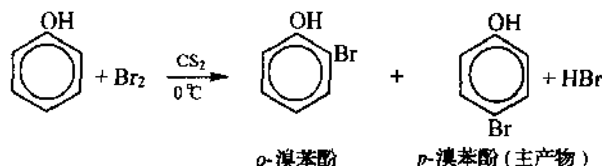


酚类进行亲电单取代反应必须在很温和的条件下进行,因为它们的高活性可能导致发生多位取代和氧化。

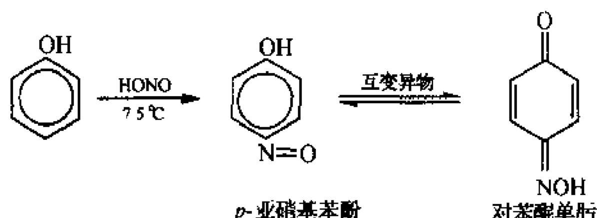
(a)卤代



一溴苯酚反应需采用非极性溶剂,例如CS_2,以降低Br_2的亲电性,同时减少苯酚的离子化。



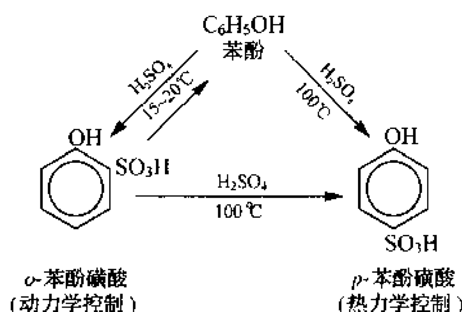
(b) 亚硝化



(c) 硝化。直接硝化PhOH,只能以低收率得到p-硝基苯酚,因为发生了环氧化。

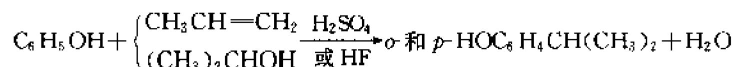
1)原书此处误为(苯环),译者注。

(d) 磺化



(e) 和重氮盐偶合生成偶氮苯酚(18.7 节)

(f) 环烷基化

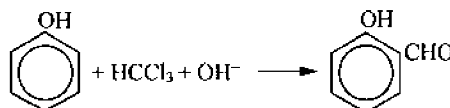


RX 和 $AlCl_3$ 与苯酚反应,得率很低,因为 $AlCl_3$ 和 O 原子发生配位。

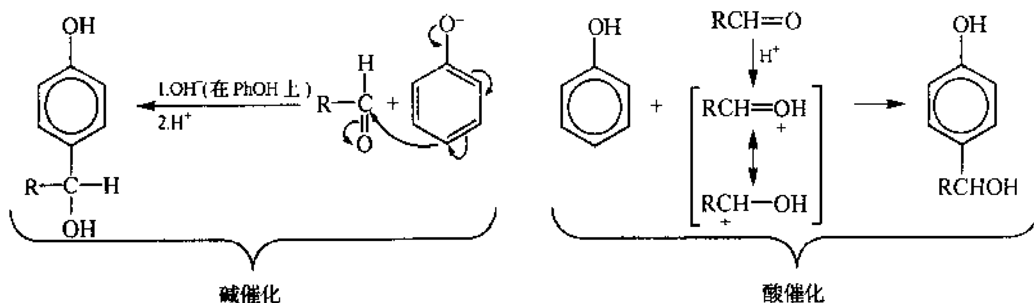
(g) 环酰化。酚酮最好的制备方法就是“Fries”重排(问题 19.13)。

(h) **Kolbe** 反应合成羧酸

(i) **Reimer-Tiemann** 反应合成酚醛



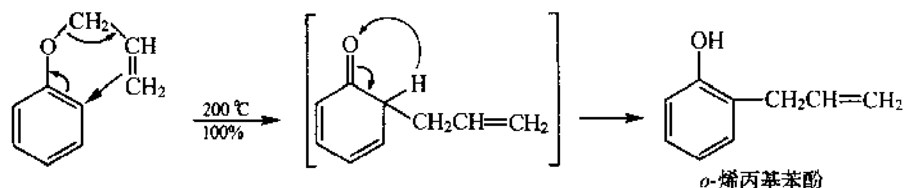
(j) 和羰基化合物缩合;酚醛树脂。在酸或碱催化下,羰基化合物在苯酚的 *o* 位和 *p* 位发生亲电取代,生成酚醇(**Lederer-Manasse** 反应)



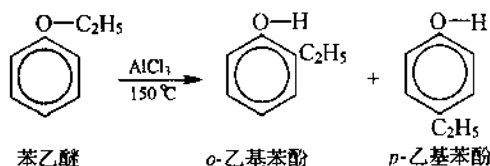
(k) 从 O 原子上向苯环重排

(1)苯酚酯的 Fries 重排,生成酚酮(问题 19.13)。

(2)Claisen 重排。这一反应是分子内重排,具有环状机理:

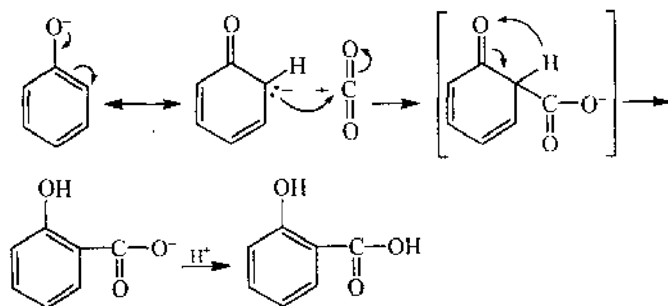


(3)烷基苯基醚



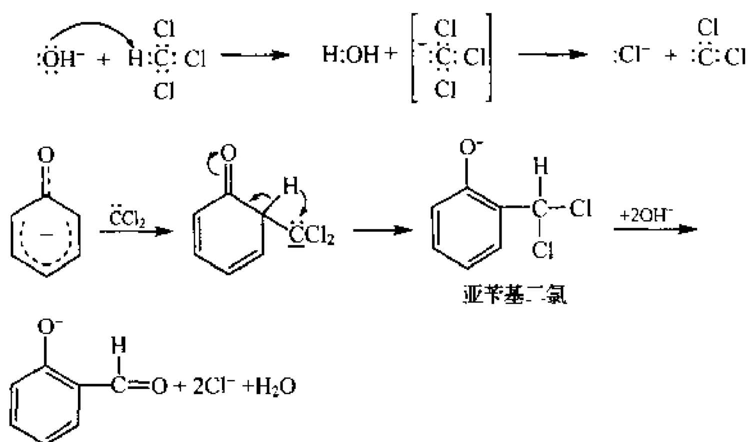
问题 19.14　给出(a) Kolbe 反应;(b)Reimer-Tiemann 反应的反应机理。

解 ☞　(a) 酚氧负离子加成到 CO_2 中亲电的 C 原子上。



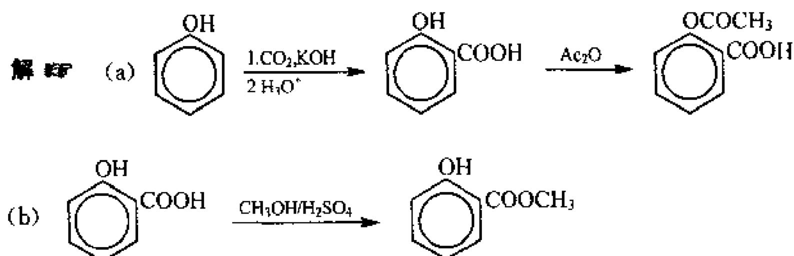
共轭的酮二烯互变异构体又重排为更稳定的苯甲酸环。

(b) 亲电试剂为碳烯:CCl_2



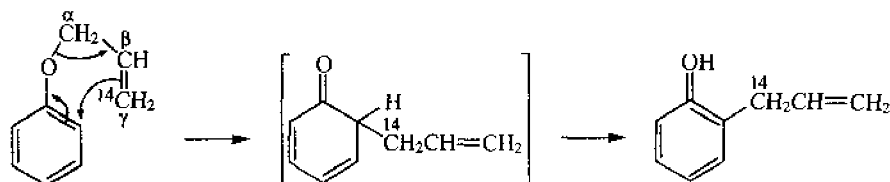
问题 19.15　利用苯酚和任何无机或脂肪族试剂合成:(a)阿司匹林(乙酰水杨酸);(b)冬青油(水杨酸甲酯)。不必重复合成任何化合物。

解 ☞

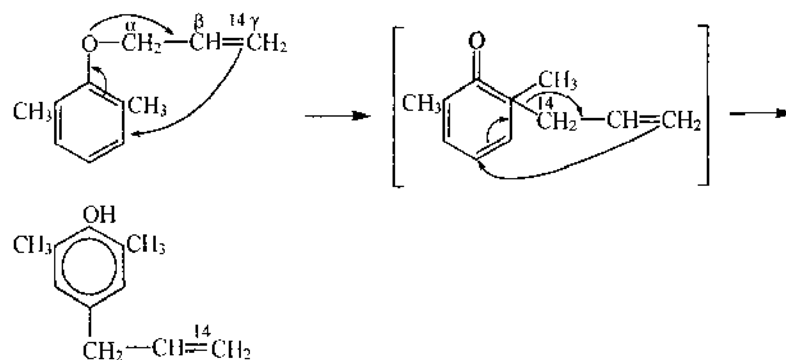


问题 19.16　预测下列化合物发生 Claisen 重排所得产物:(a)烯丙基-3-^{14}C 苯醚;(b)2,6-二甲基苯基烯丙基-3-^{14}C 醚。

解 ☞　(a) 在这种协调的分子内重排反应中,烯丙基的末端发生交换,使得 γ-C 原子和邻位 C 原子成键。



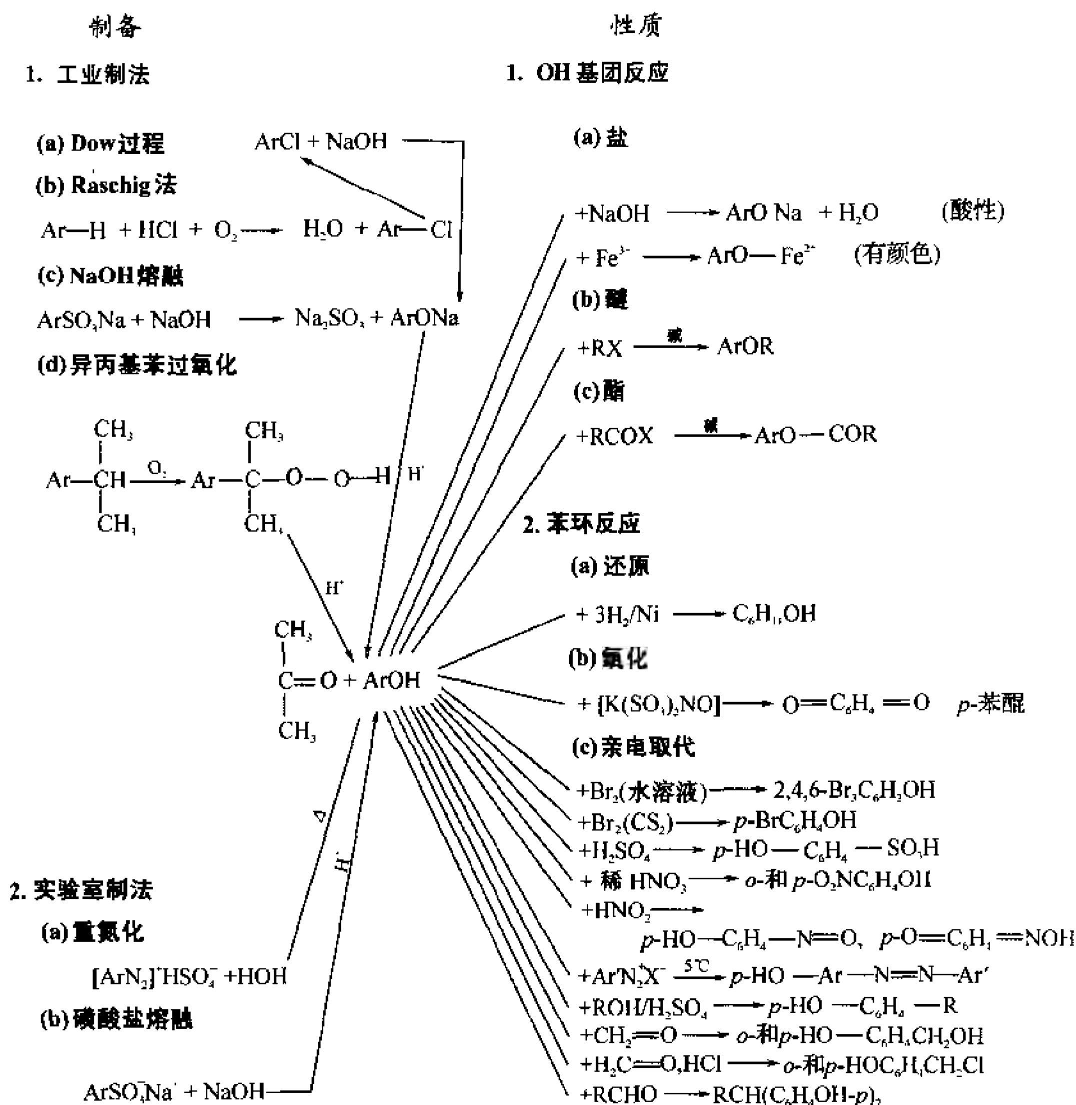
(b) 当邻位被占据时,烯丙基经过两次连续的重排迁移到对位,所以^{14}C 应位于产物的 γ 位。



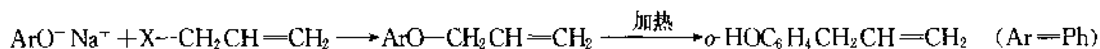
19.4 酚类的分析检验

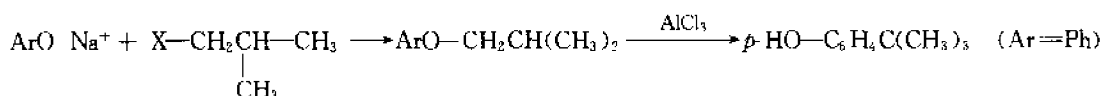
酚溶于 NaOH 但不溶于 $NaHCO_3$。它可以和 Fe^{3+} 形成络合物产生特定颜色：红、绿、蓝和紫。酚的 O—H IR 伸缩振动吸收带位于 3200～3600cm^{-1}（和醇相似），但 C—O 伸缩振动位于 1230 cm^{-1}（醇：1050～1150 cm^{-1}）。OH 的 NMR 吸收峰取决于氢键，范围为 δ= 4～12ppm。

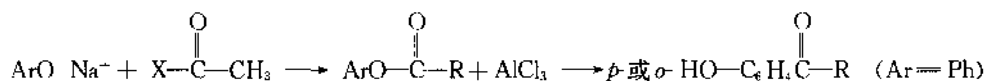
19.5 酚类化学小结



19.6　酚醚和酚酯小结

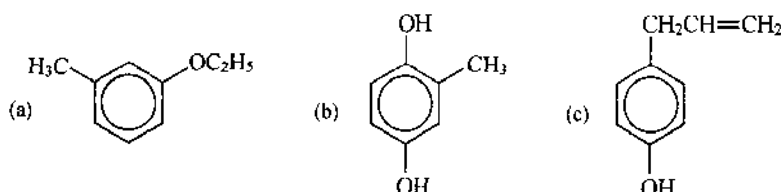






补充问题

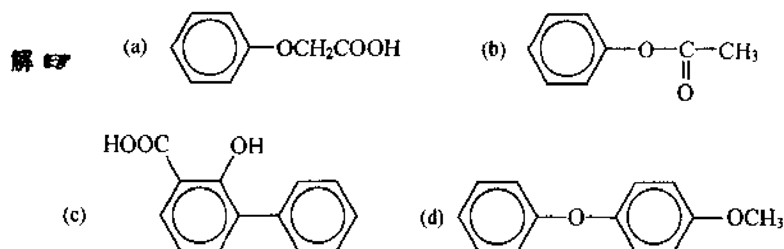
问题 19.17　给下列化合物命名：



解 ☞　(a)*m*-乙氧基甲苯；(b)甲基氢醌；(c)*p*-烯丙基苯酚

问题 19.18　写出下列化合物的结构式：(a)苯氧乙酸；(b)乙酸苯酯；(c)2-羟基-3-苯基苯甲酸；(d)*p*-苯氧基苯甲醚。

解 ☞



问题 19.19　画出分离 PhOH、$PhCH_2OH$ 和 PhCOOH 的流程图。

解 ☞　见图 19-1。

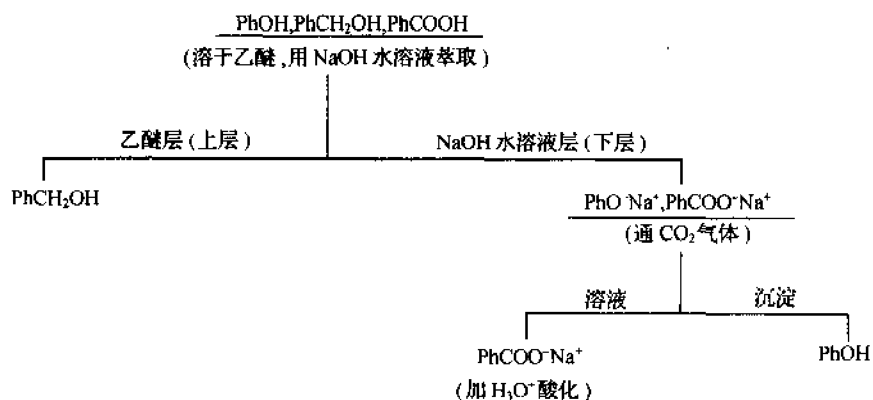


图 19-1

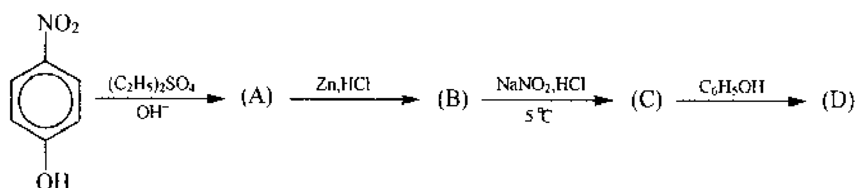
问题 19.20　当 *p*-甲酚和(a) $(CH_3CO)_2$；(b)$PhCH_2Br$ 和碱；(c)NaOH 水溶液；(d)$NaHCO_3$ 水溶液；(e)溴水等反应时，产物是什么？

解 ☞　(a)p-$CH_3C_6H_4OCOCH_3$，乙酸对甲苯酯；(b)p-$CH_3C_6H_4OCH_2Ph$，对甲基苯基苄醚。(c)p-$CH_3C_6H_4O^-Na^+$，对甲基酚钠；(d)不反应；(e)2,6-二溴-4-甲基苯酚。

问题 19.21　利用简单的试管检验反应区别下列各组化合物：(a)p-甲苯酚和 p－二甲苯；(b)水杨酸和阿司匹林(乙酰水杨酸)。

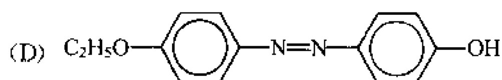
解 ☞　(a)用 NaOH 溶液溶解甲酚；(b)水杨酸为酚，它可和 $FeCl_3$ 反应而显色(在这里为紫色)。

问题 19.22　确定化合物(A)到(D)。



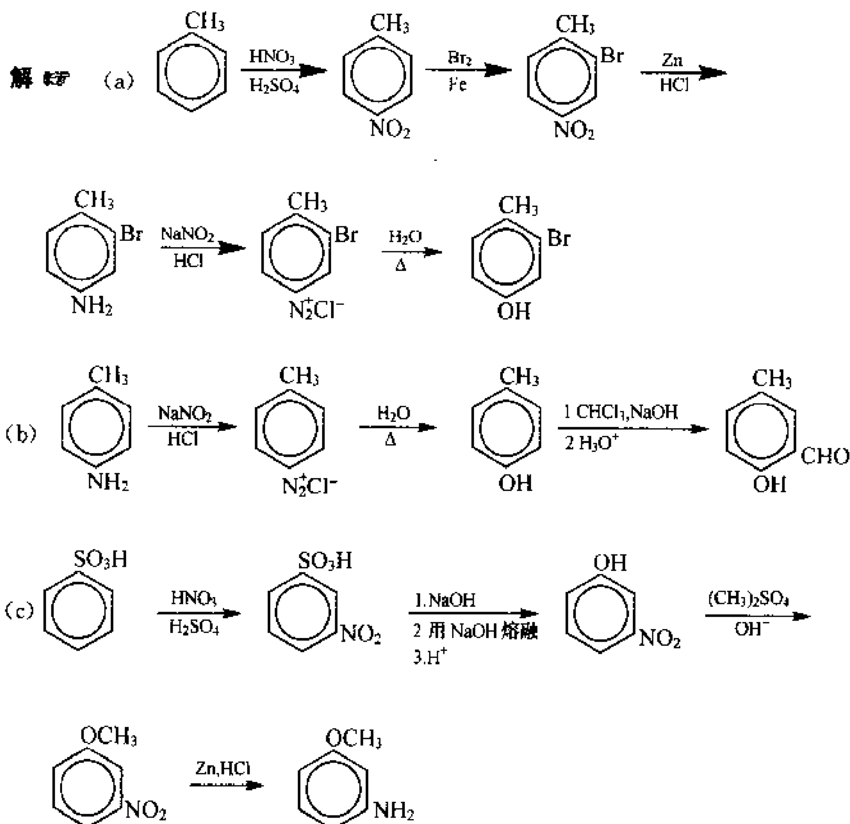
解 ☞　(A)p-$C_2H_5OC_6H_4NO_2$　(B)p-$C_2H_5OC_6H_4NH_2$　(p-氨基苯乙醚)

(C)p-$C_2H_5OC_6H_4N_2^+Cl^-$

(D) 

问题 19.23　制备下列化合物：(a)由甲苯制备 2-溴-4-羟基甲苯；(b)由 p-甲苯胺制备 2-羟基-5-甲基苯甲醛；(c)由苯磺酸制备 m-甲氧基苯胺。

解 ☞

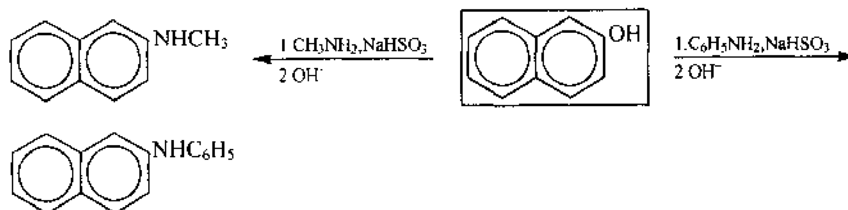


问题 19.24　利用 Bucherer 反应合成 2-(N-甲基)-萘胺和 2-(N-苯基)萘胺。

解 ☞　CH_3NH_2 和 $C_6H_5NH_2$ 取代 OH[1]。

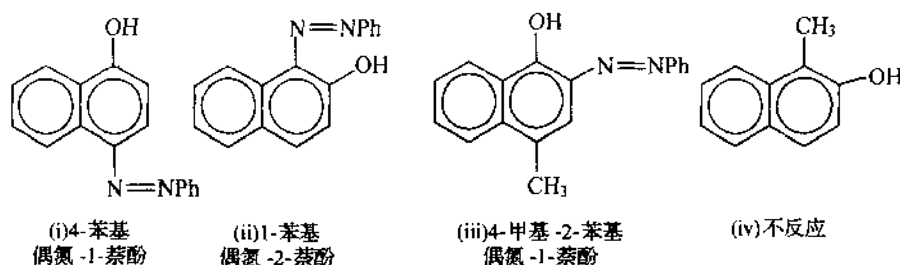
---

1)原文此处误为 NH_3，译者注。



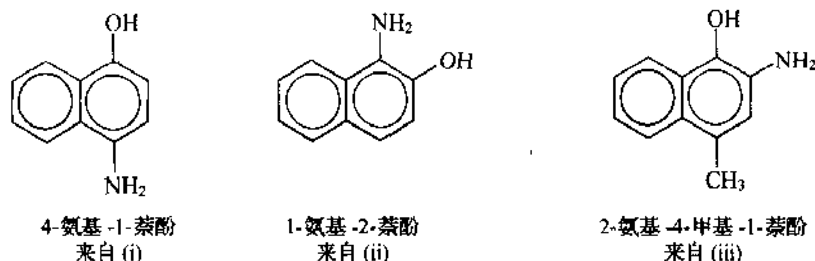
问题 19.25　(a)给出 $PhN_2^+Cl^-$ 和(i)α-萘酚;(ii)β-萘酚;(iii)4-甲基-1-萘酚;(iv)1-甲基-2-萘酚等反应的产物。(b) 如何利用这些产物合成相应的氨基萘酚?

解 ☞　(a) 产物的结构式如下。偶合反应发生在(i)OH 的对位(α 位);(ii)OH 的邻位(α 位,不是 β 位);(iii)OH 的邻位(β 位),因为对位(α 位)被占据;(iv)不反应。β 位的活化基团不能活化另一个 β 位。



(i)4-苯基偶氮-1-萘酚　(ii)1-苯基偶氮-2-萘酚　(iii)4-甲基-2-苯基偶氮-1-萘酚　(iv)不反应

(b) 用 $LiAlH_4$ 或 $Na_2S_2O_4$ 或 Sn/HCl 还原偶氮化合物可得到胺。



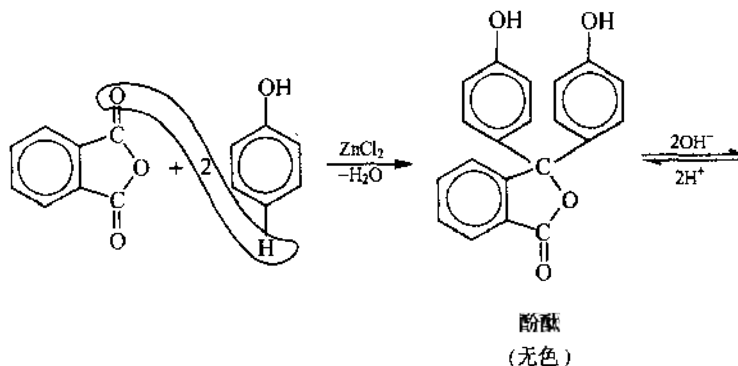
4-氨基-1-萘酚 来自 (i)　1-氨基-2-萘酚 来自 (ii)　2-氨基-4-甲基-1-萘酚 来自 (iii)

问题 19.26　由容易得到的酚类化合物合成食品防腐用抗氧化剂:(a)BHA(*t*-丁基羟基苯甲醚,2-和 3-*t*-丁基-4-甲氧基苯酚的混合物);(b)BHT(*t*-丁基羟基甲苯)。

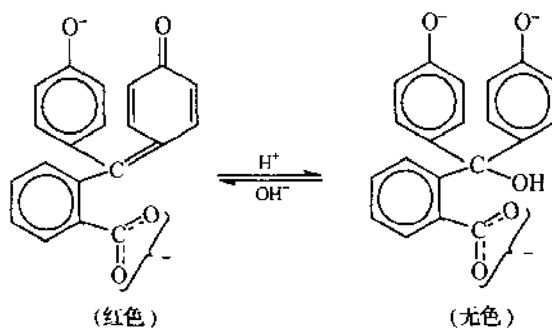
解 ☞　(a)p-$CH_3OC_6H_4OH+(CH_3)_2C=CH_2$ 反应得到混合产物。这个 Friedel-Crafts 烷化反应,可发生在 OCH_3 的邻位和 OH 的邻位。(b)p-甲酚,p-$HOC_6H_4CH_3$,用$(CH_3)_2C=CH_2$ 进行叔丁基化。

问题 19.27　在 $ZnCl_2$ 催化下,2mol 苯酚和 1mol 邻苯二甲酸酐缩合,脱去 1mol H_2O,得到酸-碱指示剂酚酞。写出其结构式。

解 ☞

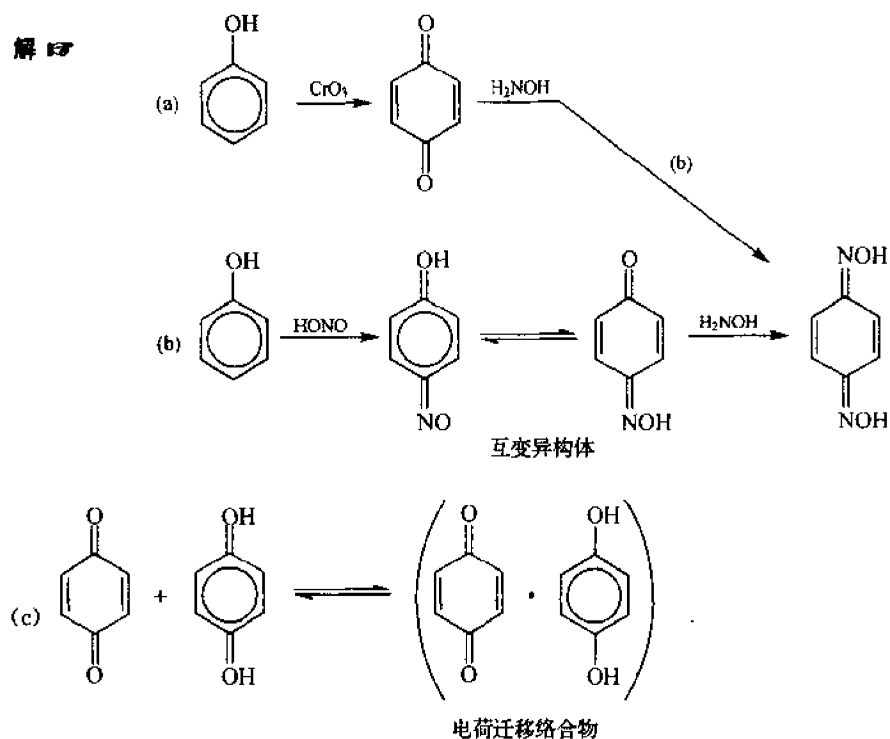


酚酞
(无色)



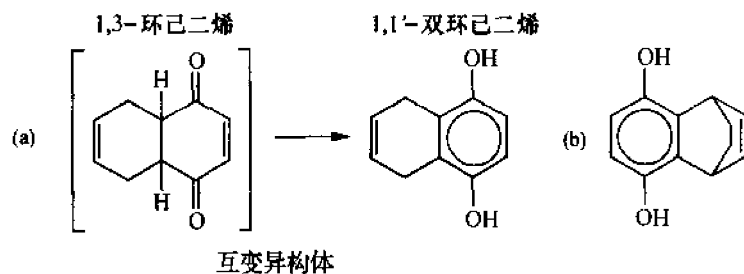
问题 19.28 由苯酚制备(a)对苯醌;(b)对苯醌二肟;(c)醌氢醌(1∶1组成的对苯醌和氢醌的络合物)。

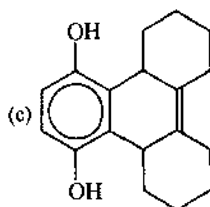
解 ☞



问题 19.29 写出对苯醌和下列化合物发生 Diels-Alder 反应所得产物的结构式:

解 ☞

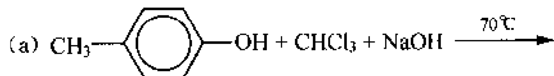


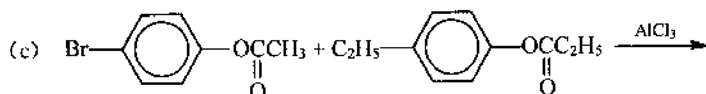


问题 19.30　在 KBr 压片和稀 CCl_4 溶液中，硝基苯酚的三种异构体 OH 的 IR 伸缩振动吸收带不完全相同。对于邻位异构体，在两种介质中吸收带相同，而间位和对位异构体两种介质中的吸收带则不同。试解释之。

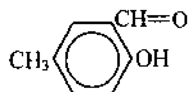
解 ☞　在 KBr 中(固态)，三种异构体的 OH 都形成氢键。在 CCl_4 中，间位和对位异构体的分子间氢键被破坏。它们的 OH 的 IR 吸收带移向高频($3325\sim3520cm^{-1}$)，而邻位异构体的吸收带没有变化($3200\ cm^{-1}$)，因为溶剂的稀释没能破坏其分子内氢键。

问题 19.31　写出下列反应的所有主要产物：

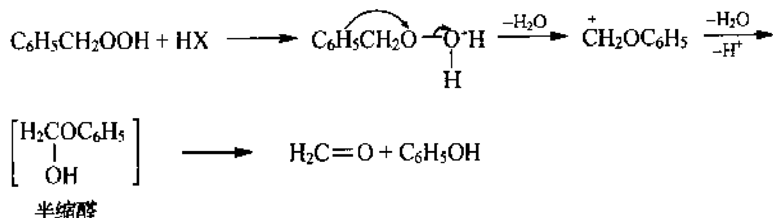




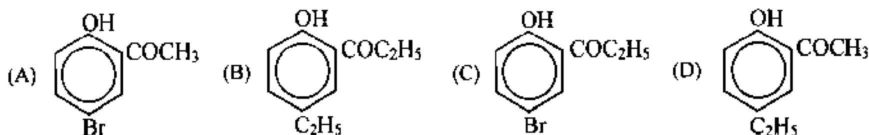
解 ☞　(a) Reimer-Tiemann 反应



(b) 这是苯环的 1,2-迁移反应，即移向缺电子的 O：



(c) 分子内重排得到两种产物(A)和(B)，分子间重排得到另外两种产物(C)和(D)，都是 Fries 重排。



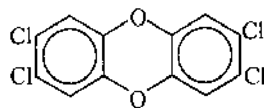
问题 19.32　(a)化合物(A)，C_7H_8O，不溶于 $NaHCO_3$ 水溶液，但溶于 NaOH 水溶液。当用溴水作用时，(A)很快生成化合物(B)，$C_7H_5OBr_3$。写出化合物(A)和(B)的结构式。(b)如果(A)不溶于 NaOH 时，它将是什么？

解 ☞　(a)不饱和度为 4，(A)含有苯环。从溶解性可知(A)一定是酚，并带有一个甲基，以满足 7 个 C 原子。因为生成了三溴代化合物，所以(A)一定为 *m*-甲苯酚，(B)为 2,4,6-三溴-3-甲基苯酚。(b)(A)一定不是酚。它可能是醚，$C_6H_5OCH_3$(苯甲醚)。

问题 19.33　某化合物($C_{10}H_{14}O$)溶于 NaOH 溶液但不溶于 $NaHCO_3$ 溶液。它和溴水反应生成 $C_{10}H_{10}Br_2O$，其 IR 图谱中，3520 cm^{-1} 处有一个宽峰，830 cm^{-1} 处有一强峰。其 ^1H-NMR 图谱给出：$\delta=1.3ppm(9H)$，单峰；$\delta=4.9ppm(1H)$，单峰；$\delta=7.0ppm(4H)$，多重峰。推断其结构。

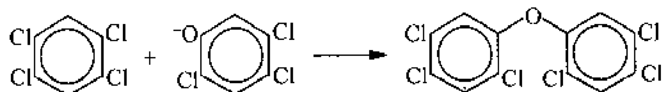
解 ☞　其酸性强弱，和 Br_2 的反应能力，3250 cm^{-1} 处的宽吸收带及 $\delta=4.9ppm$ 处的单峰，都表明该化合物为酚。$\delta=7.0ppm$ 处的多重峰，发生二溴化(不是三溴化)及 830 cm^{-1} 处的强吸峰带，表明其为对位取代苯酚。$\delta=1.3ppm$ 处的信号是典型的叔丁基吸收峰。故该化合物为 *p*-$HOC_6H_4C(CH_3)_3$。

问题 19.34　二噁英(2,3,7,8-四氯二苯并-*p*-二噁英)

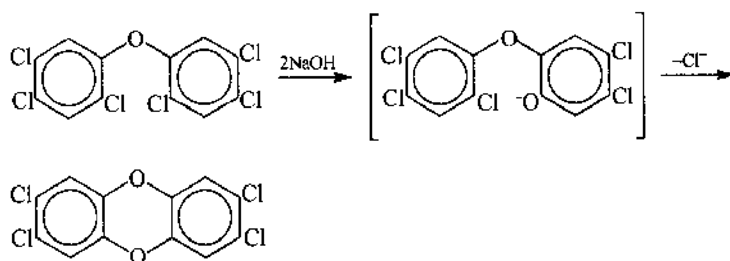


是一种剧毒化合物，它是用1,2,4,5-四氯苯和NaOH反应制备2,4,5-三氯苯酚的副产物。提出生成二噁英的反应机理。

解 ☞　NaOH可将2,4,5-三氯苯酚转变为酚氧负离子，它和未反应的1,2,4,5-四氯苯发生芳环亲电取代反应。



所得产物再和OH^-发生芳环亲核取代反应，生成酚氧负离子，再发生分子内亲核取代反应，生成二噁英。



第 20 章　芳香杂环化合物

饱和杂环化合物化学就是研究它们各自官能团的性质。例如，含氮原子杂环属于胺，含氧原子杂环属于醚，含硫原子杂环属于硫化物。对于三元环化合物，例如环氧乙烷，它们的化学反应性有很大不同，它们很强的反应活性来自巨大的环体张力。这一章我们讨论具有芳香性的杂环化合物，它们具有独特的化学性质。

20.1　含一个杂原子的五元杂环化合物

命名；芳香性

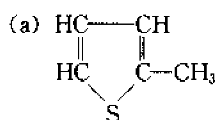
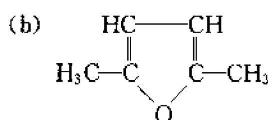
环索引系统包括(1)前缀，含有 O 原子称为"氧杂"，含有 N 原子称为"氮杂"，含有 S 原子称为"硫杂"；(2)环母体，包括环大小及饱和或不饱和情况，可概括如表 20-1 所示。[1)]

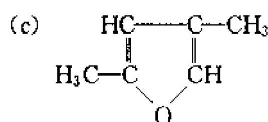
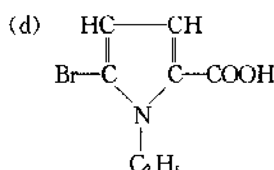
表 20-1　无 N 环系杂环命名法

环的节数	环母体	
	饱和	不饱和
3	irane	irene
4	etane	ete
5	olane	ole
6	ane	ine
7	epane	epine
8	ocane	ocin

最常见的三种五元芳杂环是：**呋喃**，含有一个 O 原子；**吡咯**，含有一个 N 原子；**噻吩**，含有一个 S 原子。

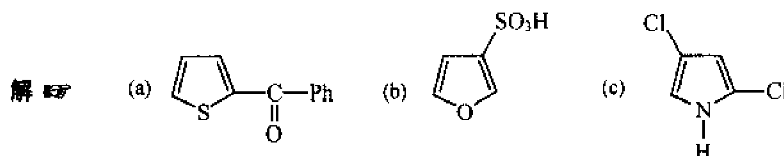
问题 20.1　利用(i)数字和(ii)希腊字母给下列化合物命名：

(a) 　(b) 

(c) 　(d) 

解 ☞　(a)2-甲基噻吩或 α-甲基噻吩；(b)2,5-二甲基呋喃或 α,α′-二甲基呋喃；(c)2,4-二甲基呋喃或 α,β′-二甲基呋喃；(d)1-乙基-5-溴-2-吡咯羧酸或 N-乙基-α-溴-α′-吡咯羧酸(N-乙基-5-溴唑-2-羧酸)。

问题 20.2　写出下列化合物的结构：(a)2-苯甲酰基噻吩；(b)3-呋喃磺酸；(c)α,β′-二氯吡咯。

解 ☞　

问题 20.3　说明呋喃、吡咯、噻吩的芳香性。它们都是平面分子，键角为 120°。

解 ☞　见图 20-1。4 个 C 原子和杂原子 Z 用 sp^2 杂化原子轨道形成 σ 键。当 Z 为 O 或 S 时，一对未成键电子 e^- 将占据一个 sp^2 杂化轨道。每个 C 原子具有 1 个 p 轨道，各带有 1 个电子，杂原子也有 1 个 p 轨道，带有两个电子。这 5 个 p 轨道相互平行，它们从侧面相互重叠形成具有 6 个电子的大 π 键。这些化合物具有芳香性，因为 6 个 π 电子符合 Hückel $4n+2$ 规则。

1)为保持原书风格，此处环母体仍采用英文名称。

这一规则也包括杂原子。

值得注意的是这些杂原子通常是以 sp^3 杂化轨道成键。而在这些芳香杂环化合物中杂原子以 sp^2 杂化轨道成键是为了使剩余的 p 原子轨道形成环状的芳香大 π 键体系，这是一个例外。

问题 20.4　解释下列偶极矩大小：呋喃，0.7D(远离 O)；四氢呋喃，1.7D(指向 O)。

解 ☞　在四氢呋喃中，O 原子有较大的电负性，使得 C—O 键的偶极矩指向 O。在呋喃中，O 原子电子对的离域作用使得 C 原子带负电，O 原子带正电，偶极矩方向为远离 O。见图 20-1。

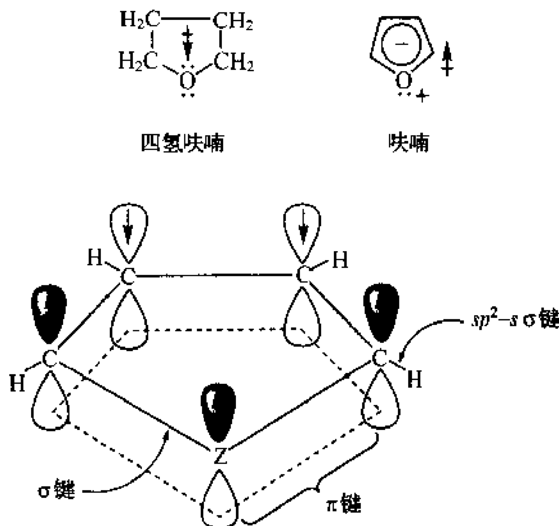
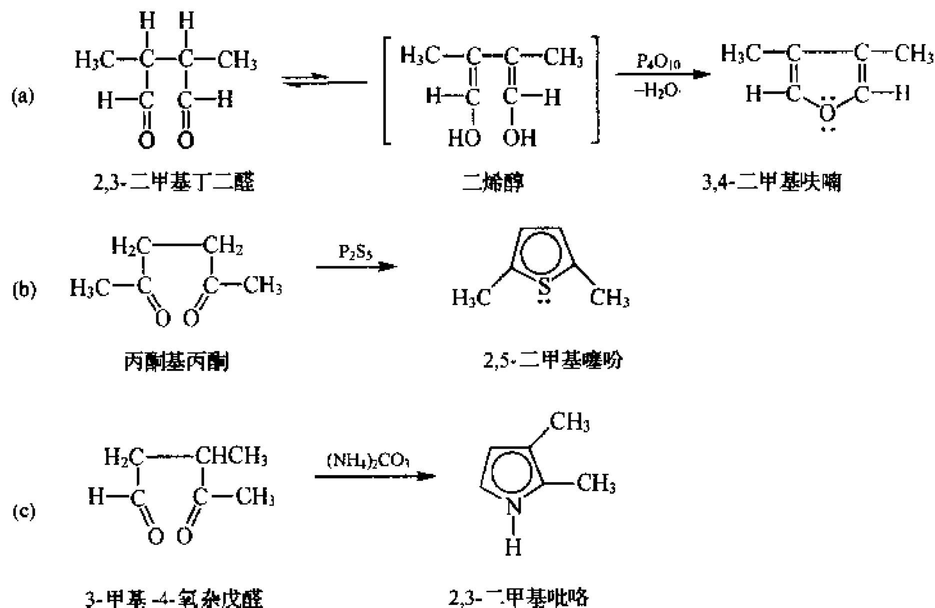


图 20-1

制备

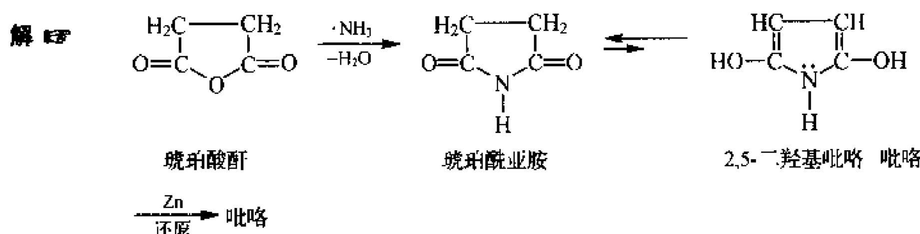
问题 20.5　1,4-二羰基化合物和 $(NH_4)_2CO_3$，P_4O_{10} 及 P_2S_5 加热反应可分别得到吡咯，呋喃和噻吩。制备(a) 3,4-二甲基呋喃；(b) 2,5-二甲基噻吩；(c) 2,3-二甲基吡咯，分别需要什么羰基化合物？

解 ☞　羰基 C 原子变成了杂环化合物的 α-C 原子

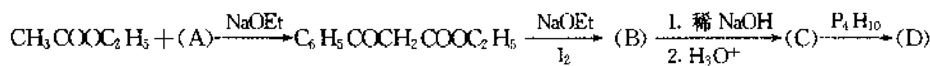


问题 20.6　由琥珀酸酐制备吡咯。

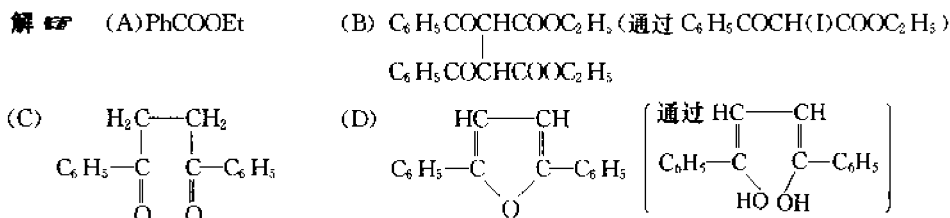
解 ☞



问题 20.7 确定化合物(A)到(D)：



解 ☞ (A)PhCOOEt　(B) $C_6H_5COCHCOOC_2H_5$ (通过 $C_6H_5COCH(I)COOC_2H_5$)



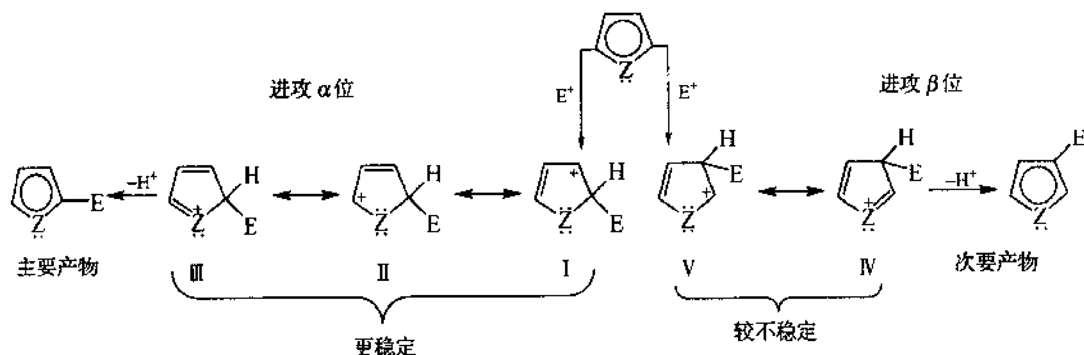
问题 20.8 5,5-二苯基乙内酰脲是一种抗痉挛药，用于癫痫病人。它是一种吡咯衍生物，分子式为 $C_{15}H_{12}N_2O_2$。写出其结构式。

解 ☞

化学性质

问题 20.9 (a)用中间体的相对稳定性来解释为什么亲电试剂(E^+)进攻吡咯、呋喃和噻吩的 α 位而不是 β 位。(b)为什么这些杂环化合物比 C_6H_6 要容易发生亲电进攻(E^+)?

解 ☞ (a)α-进攻所生成的过渡态和中间体 R^+ 是三种共振结构的杂化体，它的能量较低；而 β-进攻所生成的中间体只是两种共振结构的杂化体，它较不稳定，能量较高。Ⅰ和Ⅱ还是更稳定的烯丙基型碳正离子，Ⅴ则不是烯丙基型。



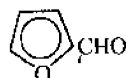
(b)这归因于共振结构Ⅲ，其中杂原子 Z 带有正(＋)电荷，而且环上所有原子都具有 8 隅体电子结构。这些杂环化合物的反应性与 PhOH 和 $PhNH_2$ 相似。

问题 20.10 解释为什么吡咯无碱性?

解 ☞ N 原子上的未成键电子对发生离域，形成了产生芳香性的六电子体系。N 原子和酸

的结合将阻止电子离域和破坏芳香体系。

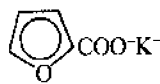
问题 20.11　给出下列反应的类型及产物的结构和名称：(a)糠醛



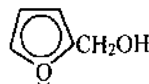
α-呋喃甲醛

和浓的 KOH 水溶液；(b)呋喃和(i)$CH_3CO—ONO_2$(乙酰硝酸酯)；(ii)$(CH_3CO)_2O$ 和 BF_3，然后和 H_2O；(c)吡咯和(i)SO_3 和吡啶；(ii)$CHCl_3$ 和 KOH；(iii)$PhN_2^+Cl^-$；(iv)Br_2 和 C_2H_5OH；(d)噻吩和(i)H_2SO_4；(ii)$(CH_3CO)_2O$ 和 CH_3COONH_2；(iii)Br_2 的苯溶液。

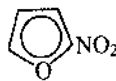
解 (a) Cannizzario 反应；

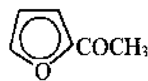


糠酸钾

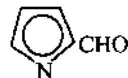


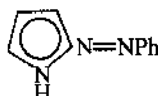
糠醇

(b) (i)硝化；2-硝基呋喃 

(ii)乙酰化；2-乙酰基呋喃 

(c) (i)磺化；2-吡咯磺酸 (H_2SO_4 只破坏环)

(ii)Reimer-Tiemann 甲酰化；2-吡咯甲醛(2-甲酰基吡咯) 

(iii)偶合反应；2-苯基偶氮吡咯 

(iv)溴化；2,3,4,5-四溴吡咯

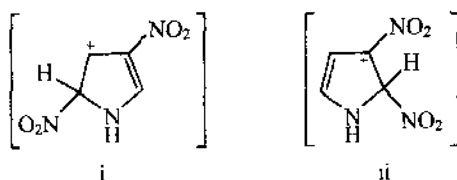
(d) (i)磺化；噻吩-2-磺酸

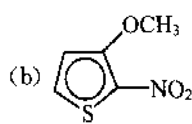
(ii)硝化；2-硝基噻吩

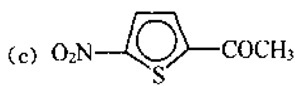
(iii)溴化；2,5-二溴噻吩(噻吩不如吡咯、呋喃活泼)

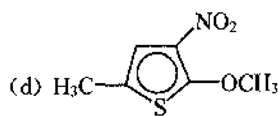
问题 20.12　写出下列化合物的一硝化产物的结构式，并解释之。(a)3-硝基吡咯；(b)3-甲氧基噻吩；(c)2-乙酰基噻吩；(d)5-甲基-2-甲氧基噻吩；(e)5-甲基呋喃-2-羧酸。

解 (a) 硝化发生在 C^5 上，生成 2,4-二硝基吡咯。硝化后 C^5(i)变为 C^2，C^3 变为 C^4。如果硝化发生在 C^2，将生成一个中间体(ii)，其 C^3 上带有正电荷，而 C^3 正好连有吸电子取代基—NO_2。

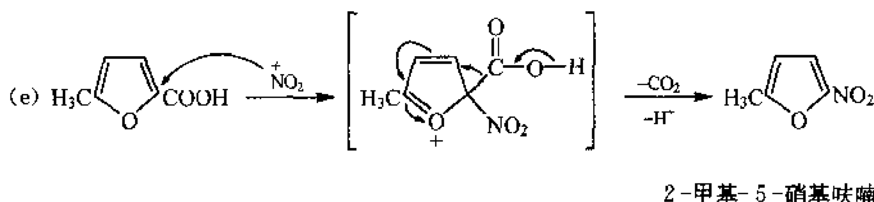


(b) 

(c) 

(d) 

2-硝基-3-甲氧基噻吩（α位和 OCH_3 的邻位）　2-乙酰基-5-硝基噻吩（α-进攻）　2-甲氧基-3-硝基-5-甲基噻吩（OCH_3 的邻位，活化作用大于 CH_3）

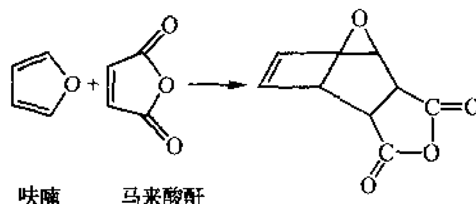
(e) 

2-甲基-5-硝基呋喃

NO_2^+ 进攻 C^2，然后脱去 CO_2 和 H^+。

问题 20.13　给出呋喃和马来酸酐发生 Diels-Alder 反应的反应产物。

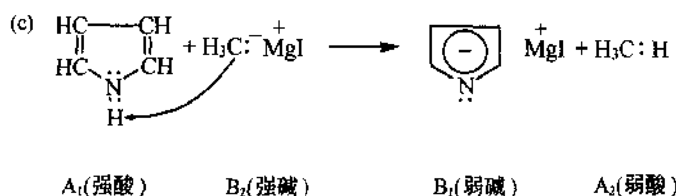
解　呋喃是芳香性最弱的五元芳杂环，可以作为二烯和强的亲二烯体反应。反应式如下：



呋喃　　马来酸酐

问题 20.14　给出吡咯和下列试剂反应的产物：(a)I_2 溶于 KI 溶液；(b)$CH_3CN+HCl$，然后水解；(c)CH_3MgI

解　(a)2,3,4,5-四碘吡咯　　(b)α-乙酰吡咯[见问题 19.21(c)]

(c) 

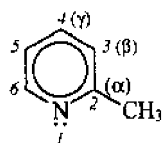
A_1(强酸)　B_2(强碱)　B_1(弱碱)　A_2(弱酸)

20.2　含一个杂原子的六元杂环化合物

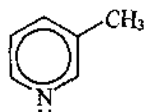
这一类化合物中最重要的例子是吡啶(氮杂苯)，C_5H_5N:。

问题 20.15　写出甲基吡啶的几种异构体的结构，并命名。

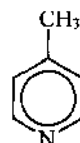
解　甲基吡啶有 3 种异构体：



2 或 α-甲基吡啶



3 或 β-甲基吡啶



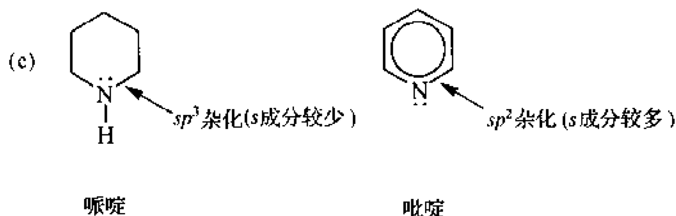
4 或 γ-甲基吡啶

问题 20.16　(a)解释吡啶的芳香性，它具有平面结构，键角为 120°。(b)吡啶是否具有碱性？并解释。(c)解释为什么哌啶(氮杂环己烷)的碱性比吡啶强？(d)写出吡啶和 HCl 反应的方程式。

解 ☞　(a) 吡啶(氮杂苯)是含有氮原子的苯类似物，它和苯具有相同的轨道组成(见图 10－1 和 10－2)，3 个双键的 6 个 p 电子形成了离域了的大 π 键系统，符合 Hückel 规则。

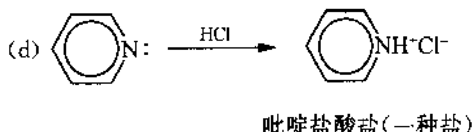
(b) 有碱性。和吡咯不同，吡啶 N 原子上的未成键电子对不参与产生芳香性的六电子体系。这个电子对可以和酸成键。

(c)



未成键电子对所在分子轨道的 s 成分越少，其碱性越强。

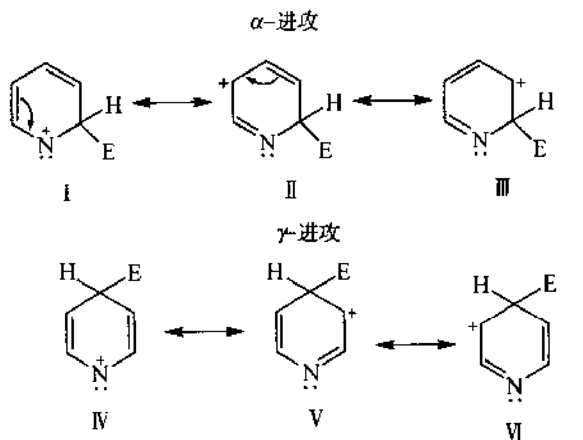
(d)



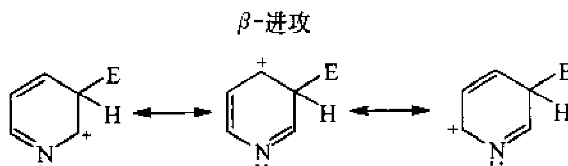
吡啶盐酸盐(一种盐)

问题 20.17　解释为什么吡啶：(a)在 β 位发生亲电取代；(b)反应活性比苯弱？

解 ☞　(a)E^+ 进攻吡啶的 α 位或 γ 位生成的 R^+ 均具有共振结构式(Ⅰ和Ⅳ)，这两种结构中 N 原子带有正电荷，只有 6 个价电子。这种结构能量很高。



发生 β 进攻时，正电荷(＋)只分布在 C 原子上。带有正电荷的 C 原子只有 6 个价电子，但它不像带有正电荷的 N 原子(6 个价电子)那么不稳定，因为 N 的电负性大于 C，所以 β-亲电取代生成的中间体更稳定。



(b)N 原子通过诱导效应产生吸电子作用，使得吡啶发生亲电取代反应时生成的中间体 R^- 不稳定。另外，N 原子还可以和亲电试剂反应生成吡啶鎓阳离子，这一正电荷也减弱了吡啶的亲电反应性。

问题 20.18　吡啶和苯的 NMR 图谱有何区别？

解 ☞　这两个化合物都具有芳香性，它们的 H 信号出现在低场。由于苯环上的所有 H 原子都相似，故只出现一个信号。吡啶则出现 3 个信号(不考虑自旋耦合)：$\delta=8.5$ppm(C^2 上的 2 个 H)，$\delta=7.06$ppm(C^3 上的 2 个 H)和 $\delta=7.46$ppm(C^4 上的 1 个 H)。注意 C^2 上的 H 信号

位于最低场是由于N原子的吸电子作用，其所受屏蔽作用较小。

问题 20.19　比较并解释吡啶和吡咯发生亲电取代反应时反应活性的差别？

解 ☞　吡咯的反应活性强于吡啶，因为吡咯生成的中间体更稳定。这两种化合物所生成的中间体上N原子都带有正电荷。然而，吡咯的中间体则相对较稳定，因为其中每个原子仍保持完整的八隅体结构。而吡啶中间体则很不稳定，因为N原子只有6个价电子。

问题 20.20　预测并说明硝化2-氨基吡啶时所得到的产物和反应的条件。

解 ☞　产物为2-氨基-5-硝基吡啶。因为取代反应更倾向于发生在空间位阻较小的β位，即NH_2的对位。硝化条件较硝化吡啶温和，因为NH_2是活性基团。

问题 20.21　解释为什么(a)吡啶和$NaNH_2$反应生成α-氨基吡啶；(b)4-氯吡啶和NaOMe反应生成4-甲氧基吡啶；(c)3-氯吡啶和NaOMe不反应。

解 ☞　N原子的吸电子作用使得α位和γ位更容易发生亲核取代。因为生成的碳负离子中间体的负电荷可离域到电负性N原子上从而稳定化。这种碳负离子中间体容易脱去H：[反应(a)]或Cl^-[反应(b)]，生成稳定的芳香环结构。

(a) 吡啶 $\xrightarrow[\text{加热}]{Na^+NH_2^-}$ [中间体 NH₂, H, Na^+] ⟶ 2-氨基吡啶 $-NH_2 + Na^+{:}H^-$

(b) 4-氯吡啶 $\xrightarrow{OMe^-}$ [中间体 MeO, Cl] ⟶ 4-甲氧基吡啶 (OMe) $+ Cl^-$

(c)发生β位亲核进攻所生成的中间体的共振结构中N原子上都不带负电荷。

3-氯吡啶 + OMe^- ⟶✕ [中间体(Cl, OMe) ⟷ 中间体(Cl, OMe) ⟷ 中间体(Cl, OMe)]

问题 20.22　说明下列反应活性顺序：

(a) 和H_3O^+反应：2,6-二甲基吡啶>吡啶。

(b) 和路易斯酸BMe_3：吡啶>2,6-二甲基吡啶。

解 ☞　(a)通过诱导效应烷基产生供电子作用，因此将使碱性增强。(b)$B(Me)_3$的体积比H_3O^+大。C^2和C^6上的两个甲基位于N原子的两侧，阻碍$B(Me)_3$接近，使得2,6-二甲基吡啶的反应活性不如吡啶。这是一个具有**F-张力**(前张力)的例子。

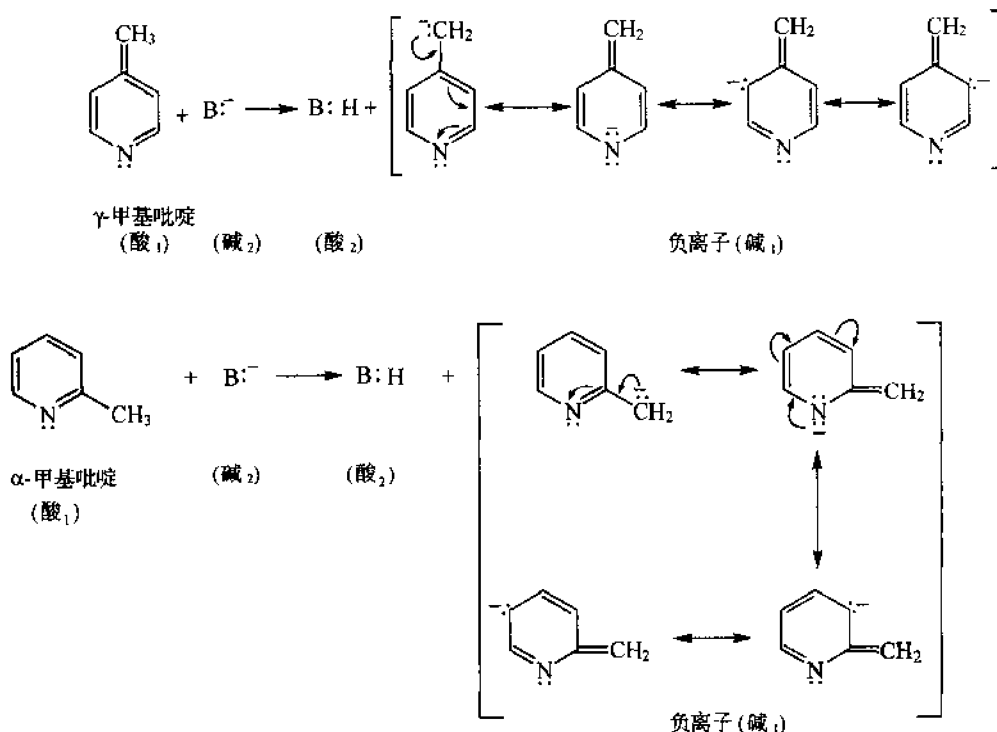
问题 20.23　吡啶N-氧化物与PCl_5或Zn和酸反应又得到吡啶。利用这一反应由吡啶合成4-溴吡啶。

解 ☞

吡啶 $\xrightarrow{ArCO_3H}$ 吡啶N-氧化物 $\xrightarrow{Br_2}$ 4-溴吡啶N-氧化物 $\xrightarrow[\text{或}Zn,H^+]{PCl_5}$ 4-溴吡啶

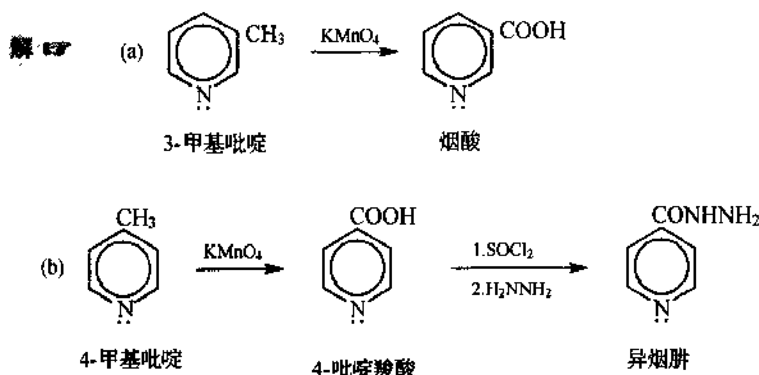
问题 20.24　说明为什么 α 或 γ -甲基吡啶中甲基的酸性比甲苯中 CH_3 的酸性强？

解　α 或 γ -甲基吡啶和强碱反应时生成共振稳定 N 原子上带有负电荷的负离子。



问题 20.25　由甲基吡啶合成(a)维生素烟酸(3-吡啶羧酸)；(b)抗结核病药异烟肼(4-吡啶羧酸酰肼)。

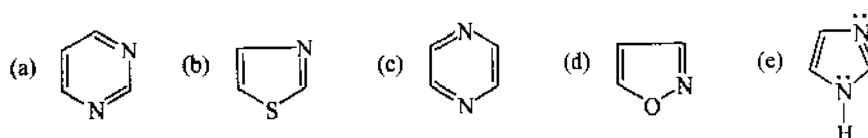
解



20.3 含两个杂原子的杂环化合物

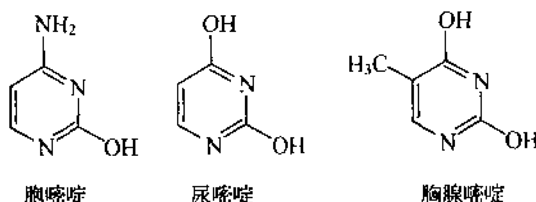
我们用"氧杂、氮杂、硫杂"来命名这类化合物。当含有不止一种杂原子时，应从原子序数较大的杂原子开始编号。

问题 20.26　给下列化合物命名：



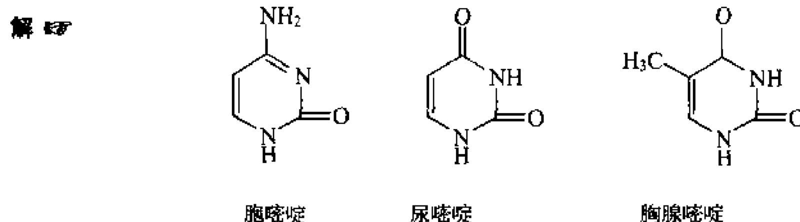
解　(a)1,3-二嗪(嘧啶)；(b)1,3-噻唑；(c)1,4-二嗪(吡嗪)；(d)1,2-噁唑；(e)咪唑。

核酸组成中存在3种嘧啶：



问题 20.27　写出上述3种嘧啶的互变异构体。

解 ☞

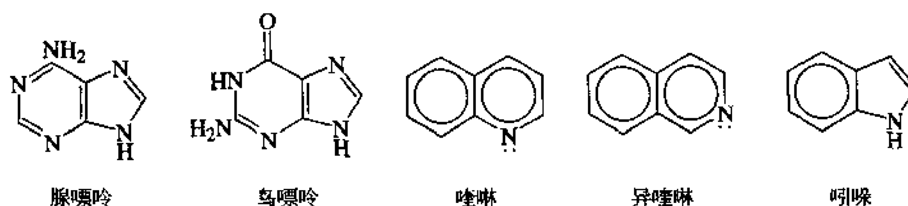


问题 20.28　(a)咪唑为什么具有芳香性？(b)解释为什么咪唑和吡咯不同，具有碱性？哪个N原子是碱性中心？

解 ☞　(a)咪唑具有芳香性是由于它具有6个共轭的π电子，即两个双键的π电子和与H成键的N原子上的孤对电子。(b)质子受体为不连H原子的N原子。因为它的孤对电子未参与六电子芳香体系。

20.4　稠环体系

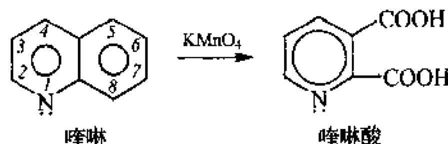
稠环杂环体系是生物学上很重要的杂环化合物。尤其是嘌呤，人们已在DNA和RNA中发现了腺嘌呤和鸟嘌呤。DNA中还有胞嘧啶和胸腺嘧啶，RNA中还有胞嘧啶和尿嘧啶。



喹啉(1-氮杂萘)

问题 20.29　氧化喹啉形成哪一种二元羧酸？

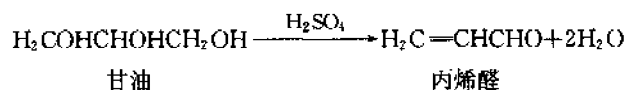
解 ☞　吡啶环比苯环更稳定[参见问题20.17(a)]



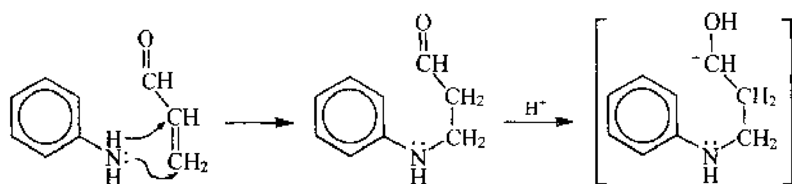
问题 20.30　喹啉可由苯胺发生**Skraup反应**来制备，原料为甘油和硝基甲苯。写出苯胺和α,β-不饱和醛发生Michael加成，关环反应，然后再脱水、氧化等多步反应的反应机理。

解 ☞　反应步骤如下：

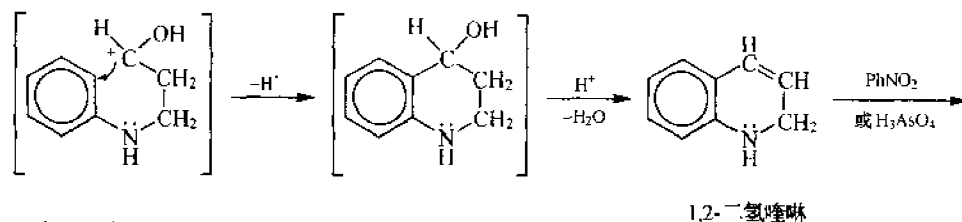
(1) 甘油脱水制备丙烯醛。

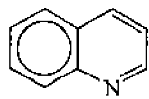


(2)Michael 型加成(17.4 节)



(3)关环反应,即亲电的羰基 C 原子进攻供电子基—NH 的邻位。生成的 2°醇用强酸脱水生成 1,2-二氢喹啉:





喹啉

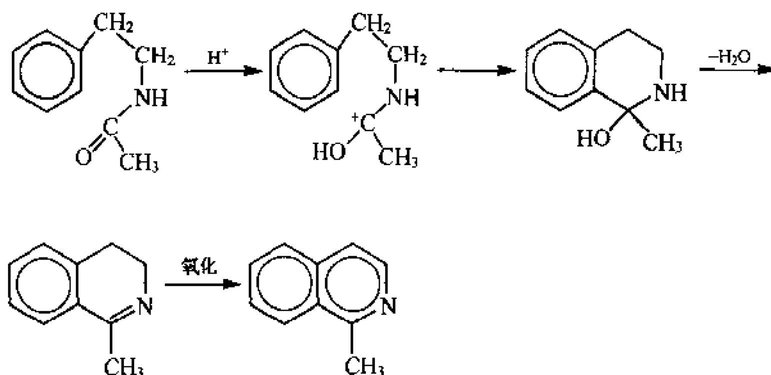
(4)$PhNO_2$ 氧化二氢喹啉生成具有芳香性的喹啉。$PhNO_2$ 被还原为 $PhNH_2$,苯胺又可以和丙烯醛反应。这一反应通常很剧烈,加入 $FeSO_4$ 可使反应平稳进行。

问题 20.31　写出喹啉和下列试剂反应所得产物的结构式:(a) HNO_3, H_2SO_4;(b) $NaNH_2$;(c) PhLi。

解 (a)5-硝基喹啉和 8-硝基喹啉;(b)2-氨基喹啉和 4-氨基喹啉(和吡啶相似,喹啉发生亲核取代反应也在 2 位和 4 位);(c)2-苯基喹啉。

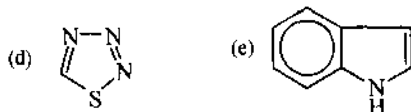
问题 20.32　写出利用 **Bischler-Napieralski 合成**由 *N*-乙酰基苯乙基胺制备 1-甲基异喹啉的反应机理。反应过程包括与强酸和 P_2O_5 的反应及二氢异喹啉中间体的氧化。

解 反应机理和 Skraup 合成相似(问题 20.30),在反应过程中,羰基 O 原子发生质子化,亲电 C 原子进攻苯环发生环化,然后再脱水、氧化,即得产物。



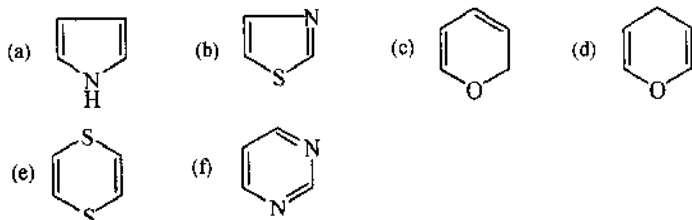
补充问题

问题 20.33　按系统命名法给下列化合物命名:



解☞ (a)4-苯基-1,2-噁唑;(b)3-甲基-5-溴-1,2,4-三嗪-6-羧酸;(c)2,4-二甲基-1,3-噻唑;(d)1,2,3,4-噻三唑;(e)2,3-氮茚(吲哚)。

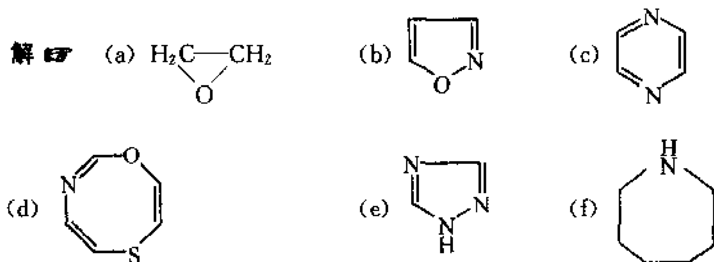
问题 20.34 按系统命名法给下列化合物命名:



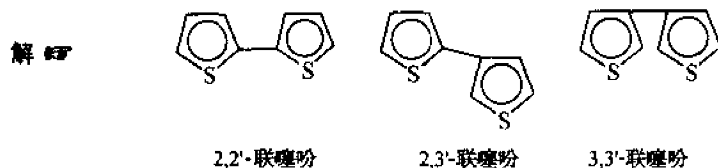
解☞ (a)吡咯;(b)1,3-噻唑;(c)2H-吡喃;(d)4H-吡喃;(e)1,4-二噻嗪;(f)1,3-二嗪(嘧啶)。

在(c)和(d)名称中,2H 和 4H 表示该位置的原子为饱和的 sp^3 杂化原子。

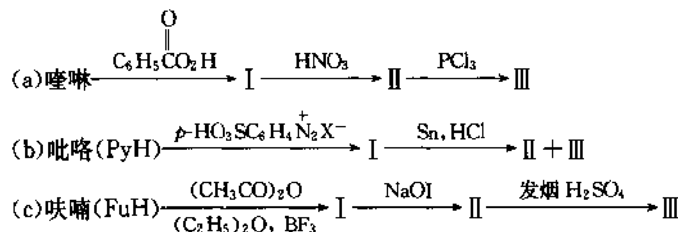
问题 20.35 写出下列化合物的结构:(a)环氧乙烷;(b)1,2-噁唑;(c)1,4-二嗪(吡嗪);(d)1-硫杂-4-氧杂-6-吖辛因;(e)3H-1,2,4-三唑;(f)氮杂环庚烷。



问题 20.36 有几种可能的苯硫基噻吩(联噻吩)?



问题 20.37 确定下列用罗马字表示的化合物:

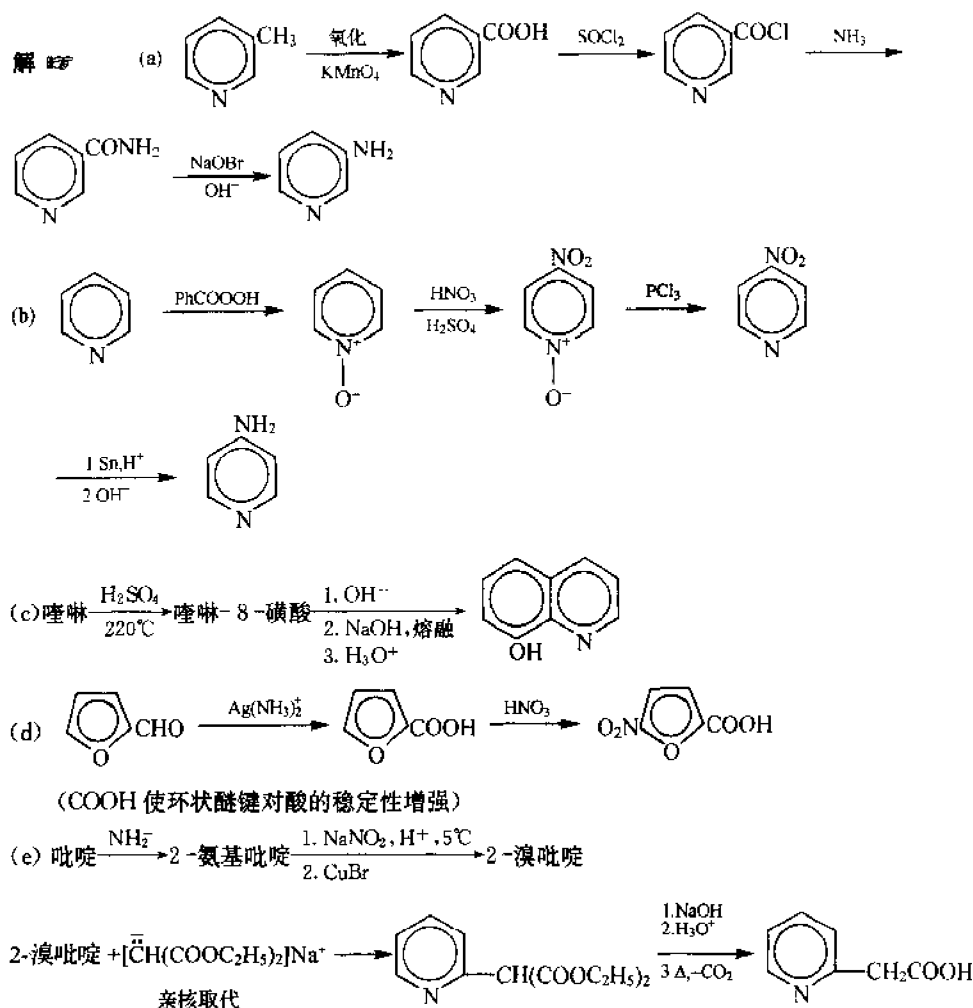


解☞

	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
(a)	喹啉 N-氧化物	4-硝基喹啉 N-氧化物	4-硝基喹啉
(b)	2-PyN$=$N$C_6H_4SO_3H$-p	2-PyNH_2	p-$\overset{+}{N}H_3C_6H_4SO_3^-$
(c)	2-Fu$COCH_3$	2-FuCOO^-Na^+	5-HO_3S-2-Fu$COOH$

问题 20.38 制备下列化合物:(a)由 β-甲基吡啶合成 3-氨基吡啶;(b)由吡啶合成 4-氨基吡啶;(c)由喹啉合成 8-羟基喹啉;(d)由糠醛合成 5-硝基-2-糠酸;(e)由吡啶合成 2-吡啶乙酸。

解 ☞



问题 20.39　(a)解释为什么吡喃[问题 20.34(d)]没有芳香性?(b)从理论上讲,其结构如何改变才能产生芳香性?

解 ☞　(a)吡喃分子中有 6 个 p 电子,即两个 π 键的 4 个 p 电子和 O 原子的一对 p 电子。然而 C^4 为 sp^3 杂化,没有 p 轨道供环状 p 轨道相互重叠。(b)将 C^4 转变为碳正离子,这时 C^4 将为 sp^2 杂化,将有一个空的 p 轨道供环状重叠。

问题 20.40　如何用红外图谱区别吡啶和哌啶?

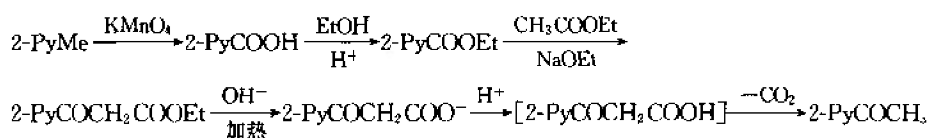
解 ☞　哌啶在 3500cm^{-1} 处有 N—H 伸缩振动的吸收带,在 3000 cm^{-1} 以下有 H—C(sp^3)伸缩振动吸收带。吡啶无 N—H 吸收,C—H(sp^2)吸收在 3000 cm^{-1} 以上。C═C 和 C═N 伸缩振动分别在 1600 cm^{-1} 和 1500 cm^{-1} 处。芳环振动在 1200 和 1050cm^{-1} 处,C—H 变形振动在 750cm^{-1} 处。750 cm^{-1} 附近的吸收峰随吡啶环上取代基的变化而变化。

问题 20.41　如何用 NMR 图谱区分苯胺、吡啶和哌啶?

解 ☞　苯胺的 NH_2 是供电子基团,它使苯环的 H 原子受到屏蔽,其化学位移为 $\delta=6.5\sim7.0$ppm(苯,$\delta=7.1$ppm),吡啶 N 原子具有吸电子作用,它使环上 H 原子所受的屏蔽减弱($\delta=7.5\sim8.0$ppm)。哌啶不具有芳香性,因此在这一区域无信号。

问题 20.42　由吡啶(PyH)、2-甲基吡啶(2-PyMe)和任何不带吡啶环的试剂合成:(a)2-乙酰吡啶;(b)2-乙烯基吡啶;(c)2-环丙基吡啶;(d)2-$PyCH_2CH_2CH_2COOH$;(e)2-PyC(Me)═$CHCH_3$;(f)2-吡啶甲醛。已合成的化合物可在下一步中使用。

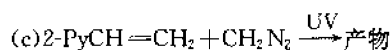
解 ☞　(a) 利用交叉 Claisen 缩合反应:



$$\text{2-PyMe} \xrightarrow{KMnO_4} \text{2-PyCOOH} \xrightarrow[H^+]{EtOH} \text{2-PyCOOEt} \xrightarrow[NaOEt]{CH_3COOEt}$$

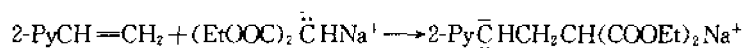
$$\text{2-PyCOCH}_2\text{COOEt} \xrightarrow[\text{加热}]{OH^-} \text{2-PyCOCH}_2\text{COO}^- \xrightarrow{H^+} [\text{2-PyCOCH}_2\text{COOH}] \xrightarrow{-CO_2} \text{2-PyCOCH}_3$$

(b) $2\text{-PyCOCH}_3 \xrightarrow{NaBH_4} 2\text{-PyCHOHCH}_3 \xrightarrow{P_4O_{10}} 2\text{-PyCH}{=}CH_2$



(c) $2\text{-PyCH}{=}CH_2 + CH_2N_2 \xrightarrow{UV}$ 产物

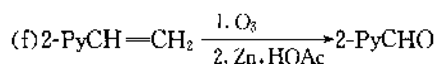
(d)利用 Michael 加成：



$$2\text{-PyCH}{=}CH_2 + (EtOOC)_2\ddot{C}HNa^+ \longrightarrow 2\text{-Py}\ddot{\underset{..}{C}}HCH_2CH(COOEt)_2Na^+$$

这种 α-吡啶碳负离子很稳定，因为负电荷可以离域到吡啶环的 N 原子上（问题 20.30）。将该盐在 HCl 中回流，发生脱羧得到吡啶鎓盐产物，它再用 OH^- 中和即得期望产物。

(e) 利用 Wittig 合成：$2\text{-PyCOMe} + Ph_3P{=}CHCH_3 \longrightarrow$ 产物（反式和顺式）



(f) $2\text{-PyCH}{=}CH_2 \xrightarrow[2.\ Zn,\ HOAc]{1.\ O_3} 2\text{-PyCHO}$

问题 20.43　(a)说明 α 和 γ-吡啶酮的芳香性；(b)解释为什么吡啶酮构型的含量大于羟基吡啶构型？尤其是在固态时更是如此（γ-异构体也类似）；(c)如何利用 IR 光谱判断哪种互变异构体为主要构型？

解 ☞　(a) 图 20-2 表示出了吡啶酮的芳香性，具有 6 电子大 π 键体系。其中羰基 C 原子只提供一个空的 *p* 原子轨道，N 原子提供一个带有一对电子的 *p* 原子轨道，每个双键 C 原子各提供一个带有 1 个电子的 *p* 原子轨道。

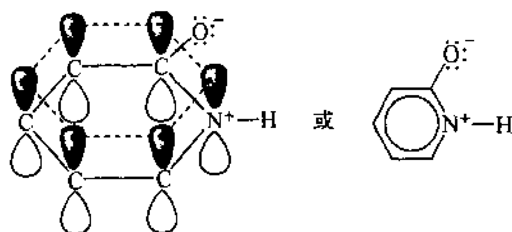


图 20-2

(b) N—H 和 C=O 的 O 原子形成很强的分子间氢键。这种氢键分布于整个晶体中，它将吡啶酮分子逐个相连，形成了长链。

(c) 吡啶酮固体（或溶液）的 IR 图谱显示出很强的 C=O 伸缩振动吸收带。